

N° D'ORDRE : 622

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean Baptiste RENUCCI

ETUDE DES INTERACTIONS PHONON-PHONON ET ELECTRON-PHONON PAR SPECTROSCOPIE RAMAN



Soutenue le 10 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

MM. G. COUCHET

M. CARDONA

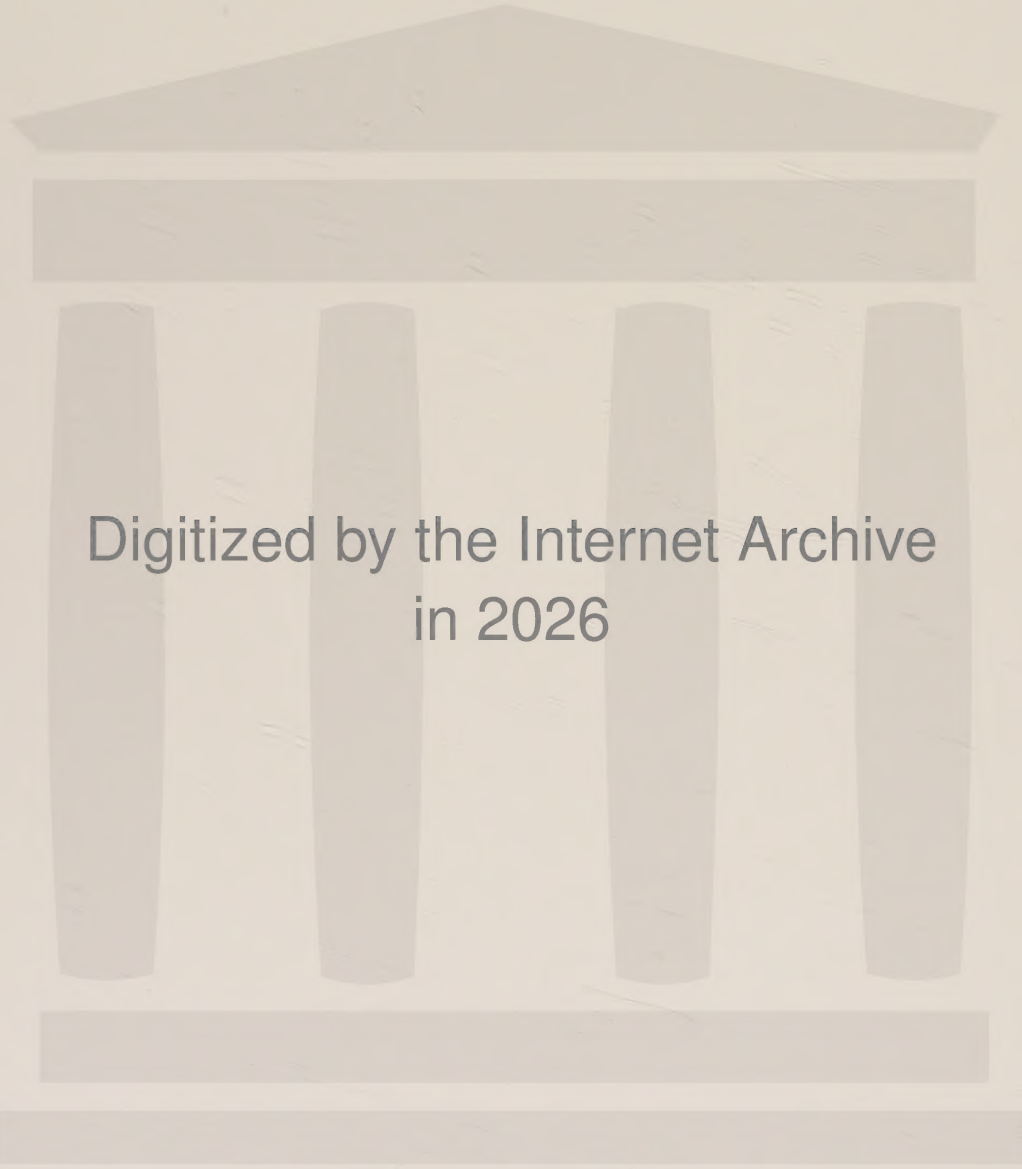
C. BENOIT A LA GUILLAUME

P. CARRARA

F. PRADAL

Président

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546624_0003

N° D'ORDRE :

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean Baptiste RENUCCI

ETUDE DES INTERACTIONS PHONON-PHONON ET ELECTRON-PHONON PAR SPECTROSCOPIE RAMAN



Soutenue le 10 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

MM. G. COUCHET

M. CARDONA

C. BENOIT A LA GUILLAUME

P. CARRARA

F. PRADAL

Président

Examineurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ PAR SAUVATRE DE JOYEUSE

POUR LE TITRE

DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Monsieur J. J. J. J. J.

ÉTUDE DES INTERACTIONS
PHONON-PHONON ET ÉLECTRON-PHONON
PAR SPECTROSCOPIE RAMAN



Présentée à la Faculté des Sciences de la Université de Leiden

M. J. J. J. J.
M. J. J. J. J.
M. J. J. J. J.
M. J. J. J. J.
M. J. J. J. J.

UNIVERSITE PAUL SABATIER

TABLEAU DU PERSONNEL SCIENCES

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

M. LARENG Président
M. MATHIS 1er Vice-Président
M. MARTIN 2ème Vice-Président

U.E.R. SCIENTIFIQUES

HONORARIAT

M. BEDOS Professeur honoraire
M. BLAIZOT Doyen honoraire
M. CAPDECOMME Doyen honoraire, Recteur honoraire correspondant de l'Institut
M. DIEHL Professeur honoraire
M. DUPOUY Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général honoraire du C.N.R.S., Professeur honoraire
M. DURAND Emile Doyen honoraire
M. ESCANDE Professeur honoraire, Membre de l'Institut
M. GAUSSEN Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. JACQUES Professeur honoraire
M. MASDUPUY Professeur honoraire
M. MATHIS Doyen honoraire
M. MIGNONAC Professeur honoraire
M. MORQUER Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. SECONDAT Professeur honoraire
M. TEISSIE-SOLIER Professeur honoraire
M. VANDEL Professeur honoraire, Membre de l'Institut

PROFESSEURS

M. CASTERAS Géologie, Correspondant de l'Institut
M. CAPDECOMME Minéralogie, Correspondant de l'Institut
M. NOUVEL Biologie Générale
M. GALLAIS Chimie, Membre de l'Institut
M. DURAND Emile Physique
M. FERT Physique
M. LESBRE Chimie Organique
M. HURON Mathématiques Appliquées
M. MARGULIS Pédologie
M. TRICHE Chimie Analytique et Spectrographie
M. LEDOUX Zoologie Appliquée
M. RIVALS Agriculture
M. PERRIER Physique
M. MATHIS Chimie
M. ORLIAC Géochimie et Minéralogie
M. LAFOURCADE Physique
M. ANGELIER Ecologie
Mlle de FERRE Botanique
M. FARRAN Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET Physique Théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY Biologie Animale
M. LAGASSE Electrotechnique
M. BLANC Physique Nucléaire
M. LEREDDE Botanique
M. LELUBRE Géologie
M. TROCHAIN Botanique
M. LALAGUE Mathématiques Générales
M. BOUIGUE Astronomie
M. COUCHET Physique
M. ASSELINEAU Chimie Biologique
M. MAURET Chimie Systématique
M. AGID Physiologie

M. MONTANT Cryptogamie
M. GAUTIER Physique
M. CRUMEYROLLE Mathématiques
M. GOURINARD Géologie
M. PULOU Minéralogie
M. CAMBOU Physique Spatiale
M. LACOSTE Electrotechnique
M. THIBAUT Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MASCART Mathématiques
M. MEDIONI Psychophysiologie
M. RAYNAUD Pierre Physiologie Animale
M. ZALTA Chimie Biologique
M. SEVELY Electrotechnique
M. POMMIEZ Mathématiques
M. REY Paul Biologie Végétale
M. COULOMB Physique
M. TRINQUER Physique
M. MARONI Chimie
M. BEETSCHEN Biologie Générale
M. DERACHE Physiologie Animale
M. SATGE Chimie Organique
M. LATTES Chimie
M. VEDRENNE Géophysique
M. DURAND-DE LGA Géologie
M. CARRARA Physique
M. JEANNIN Chimie Minérale
M. MAHENC Chimie
M. MIROUZE Géologie
M. BITSCH Zoologie
M. DEGEILH Physique
M. MARTIN J.C. Génie Electrique
M. REY Gérard Electronique, Electrotechnique, Automatique

PROFESSEURS ASSOCIES

M. ANDERSON Physique Spatiale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PICCA Physique
M. MERIC Mathématiques Appliquées
Mme LECAL Zoologie
M. PILOD Physique
M. LARROQUE Physique
M. BARRANS Chimie
Mlle LAPEYRE Mathématiques - Informatique
M. BERTRAND Chimie
M. DESQ Mathématiques
M. ROCARD Electronique
M. POILBLANC Chimie
M. TOUZE Physiologie Végétale
M. FRASNAY Mathématiques
M. CASSAGNAU Zoologie
M. GUERIN Mathématiques
M. PESCIA Physique
M. SOUQUET Géologie
M. SCHNEIDER Biologie Cellulaire
M. SICARD Biologie Génétique
M. de LOTH Chimie Physique
M. SAPORTE Physique
M. PERENNOU Informatique
M. THENOZ Génie Civil
M. CAUSSINUS Mathématiques Appliquées
M. DURAND Ph. Physique
M. CASTAN Informatique
M. REME Mesures Physiques

M. FONTAN Physique Nucléaire
M. BAUDRAS Chimie Biologique
M. CALVET Mécanique des Fluides
M. PAGANI Physique
M. BEAUFILS Informatique
M. BERTHELEMY Zoologie
M. TERJANIAN Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. ATTEIA Mathématiques
M. CUPPENS Mathématiques
Mlle BARBANCE Mathématiques
M. VERDIER Physique
M. GILLY Génie Mécanique
M. COTTU Génie Mécanique
M. ROUTIE Génie Chimique
M. MARAL Physique
M. HURAU Physique
M. LEGRAND Génie Civil
M. ABATUT Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. SOTIROPOULOS Chimie Organique
Mme GERVAIS Chimie Inorganique
M. BONEL Chimie
M. MAUSS Mécanique
M. BANCEL Mathématiques
M. JOSSEAND Mesures Physiques
M. BETOURNE Informatique
M. CAMPAN Psychophysiologie
M. CLERC Mécanique
M. GRIFONE Mathématiques
M. ETTINGER Mathématiques
M. LETAC Mathématiques
M. BONNET Louis Biologie
M. LOUARN Génétique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. BACCAR Chimie Organique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. PRADINES Mathématiques
M. NGUYEN THANH VAN Mathématiques
M. GALINIER Michel Informatique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. NOUGARO Hydraulique Générale et Appliquée
M. GARDY Génie Chimique
M. BIREBENT Electronique Appliquée
M. VOIGT Chimie Minérale
M. MONTEL Chimie Physique et Electrochimie
M. THIRRIOT Hydrodynamique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. GRUAT Mécanique des Fluides (Hydraulique)
M. BUGAREL Génie Chimique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT Botanique
Mlle BERDUCOU Physiologie Végétale
M. DAT Mécanique des Fluides

M. FALLOT Biologie Végétale (Viticulture et Arboriculture)
M. TRUCHASSON Mécanique
M. HOFFMANN Electronique
M. ENJALBERT Chimie
M. MARTY Physique Industrielle
M. LEFEUVRE Electronique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. ANGELINO Génie Chimique
M. DABOSI E.N.S.C.T.

MAITRES DE CONFERENCES

M. MATHIEU Chimie Analytique
M. TRANNOY Physique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO Mathématiques (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. GILOT Génie Chimique (Institut du Génie Chimique)
M. CALMON Techniques Agricoles
M. MATHEAU Electronique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. NOAILLES Informatique

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES Chimie Industrielle
M. GRATELOUP Génie Electrique
M. MASO Génie Civil
M. MIRA Génie Electrique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. COLETTE Physique
M. FAGET Physique
M. DURAND Gilbert Chimie
M. SCHUTTLE Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. LETURCO Génie Electrique
M. SIRIEYS Génie Civil
M. BROUSSEAU Physique
M. BESOMBES-VAILHE Chimie
M. VERDIER Alain Chimie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. LACAZE Mathématiques



ADMINISTRATION

M. PRINEAU Secrétaire Général de l'Université

Je tiens à témoigner ici de mon grand attachement à la personnalité profondément humaine de Monsieur le Professeur COUCHET. Je dois à ses encouragements constants d'avoir pu élargir ma culture scientifique et nouer dans le domaine de la physique de fructueuses relations à l'étranger.

J'ai eu le privilège de réaliser mon travail de thèse sous l'autorité scientifique éminente de Monsieur le Professeur CARDONA, d'abord dans son laboratoire de la Brown University puis dans celui du Max Planck Institut de Stuttgart. J'ai rencontré en la personne de Monsieur le Professeur CARDONA un guide éclairé et toujours disponible dont la bienveillance ne s'est pas limitée au seul domaine scientifique. Je lui exprime ici ma profonde gratitude.

Messieurs BENOIT A LA GUILLAUME, Directeur de recherches, CARRARA, Professeur, et PRADAL, Directeur de recherches, ont accepté de faire partie de mon jury de thèse m'honorant ainsi de leur compétence. Je les en remercie.

L'occasion m'est ici offerte de remercier pour leur collaboration amicale M. BELL, F. CERDEIRA, M. RENUCCI, W. RICHTER, R. TYTE et B. WEINSTEIN, avec une mention toute spéciale pour Marion RENUCCI, ma femme, pour son aide inappréciable dans l'élaboration de ce travail.

Madame PERIES et Monsieur ROLLAND se sont chargés de la préparation matérielle de ce mémoire, je leur sais gré du grand soin qu'ils y ont apporté.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	Pages
I - L'approximation adiabatique	1
II - L'approximation harmonique	2
 <u>CHAPITRE I : L'EFFET RAMAN DANS LES CRISTAUX</u>	
I - L'effet Raman : quelques rappels	
A - Généralités	5
B - L'effet Raman considéré comme une technique de modulation	7
II - Les techniques expérimentales	
A - La source lumineuse	9
B - Le monochromateur	10
C - Le système de détection	11
 <u>CHAPITRE II : L'ANHARMONICITE DANS LES CRISTAUX</u>	
I - Les faiblesses de l'approximation harmonique	14
II - Introduction de l'anharmonicité	
A - Problèmes posés dans l'étude de l'anharmonicité	15
B - Hypothèses adoptées	16
C - Commentaires	17
III - Influence de la pression sur les phonons dans un cristal	
A - Intérêt de cette étude	17
B - Le paramètre de Grüneisen	19
C - Compilation des résultats expérimentaux et théoriques	23

CHAPITRE III : L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES SPECTRES RAMAN

I - Technique expérimentale	29
II - Diffusion Raman du premier ordre	31
A - Alliages $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$	31
B - Selenium et Tellure	35
C - Arsenic, Antimoine, Bismuth	45
III - Diffusion Raman du second ordre	
A - Phosphure de Gallium	50
B - Silicium	55

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA RESONANCE DANS LES SPECTRES RAMAN

I - L'effet Raman résonnant	
A - Rappels théoriques	73
B - Détails expérimentaux	80
II - Résonance des spectres Raman du premier ordre dans As, Sb et Bi	
A - Expérience et résultats	83
B - Discussion	87
C - Conclusion	93
III - Résonance des spectres Raman du premier et du second ordre dans Si	
A - Théorie	95
B - Expérience	101
C - Résultats et discussion	102
D - Conclusion	109

<u>CONCLUSION</u>	113
-------------------	-----

Notre travail est consacré à l'étude de deux types d'interaction dans les solides : les interactions phonon-phonon et électron-phonon.

Cette étude a été effectuée sur des semiconducteurs et des semimétaux au moyen de la diffusion Raman de la lumière.

Après une brève introduction, nous rappelons, dans un premier chapitre, quelques notions fondamentales sur l'effet Raman et les techniques mises en oeuvre pour l'étudier.

Dans un second chapitre, nous traitons de l'anharmonicité dans les cristaux et nous insistons plus particulièrement sur l'un de ses aspects, la variation de fréquence des modes normaux de vibration avec la pression appliquée.

Notre investigation concerne l'effet de la pression hydrostatique sur les spectres Raman du premier ordre dans les alliages Germanium-Silicium, dans le Selenium et le Tellure, et dans l'Arsenic, le Bismuth et l'Antimoine. Cette étude est d'ailleurs étendue aux spectres du deuxième ordre dans le Phosphore de Gallium et le Silicium. Nous présentons dans un troisième chapitre les résultats et les interprétations de ces expériences.

Un dernier chapitre est consacré à l'effet Raman résonnant dans les semimétaux Arsenic, Bismuth, Antimoine et dans le Silicium. L'interprétation théorique des courbes de résonance nous conduit tout naturellement à l'étude des interactions électron-phonon à travers la détermination de certains potentiels de déformation.

INTRODUCTION

Une première approche de l'étude de la dynamique des cristaux s'effectue dans le cadre de deux approximations ^(01,2)

- l'approximation adiabatique
- et l'approximation harmonique

Rappelons-en les traits essentiels.

I - L'APPROXIMATION ADIABATIQUE

Dans un cristal, les électrons du coeur des atomes accompagnent rigidement le mouvement des noyaux, au contraire des électrons de valence dont les fonctions d'onde sont perturbées. On peut donc considérer le cristal comme un système à N corps constitué d'ions (noyaux + électrons du coeur) et d'électrons de valence. Le Hamiltonien de ce système s'écrit :

$$H = T_e + T_i + \Phi_{ie}(\vec{x}, \vec{X}) + \Phi_{i,i}(\vec{X}) + \Phi_{ee}(\vec{x}), \quad \text{éq. (0-1)}$$

Les indices i et e étant relatifs respectivement aux ions et aux électrons, $\vec{x}$ et $\vec{X}$ désignant l'ensemble des coordonnées électroniques et ioniques.

L'approximation adiabatique consiste à supposer que les électrons de valence suivent les mouvements des ions de façon "adiabatique", c'est-à-dire qu'à chaque instant, leur mouvement dépend de la configuration des ions figés dans leurs positions instantanées.

L'énergie électronique $E_e(\vec{X})$, obtenue à partir du Hamiltonien

$$H_e = T_e + \Phi_{ie}(\vec{x}, \vec{X}) + \Phi_{ee}(\vec{x}) \quad \text{éq. (0-2)}$$

est alors fonction des positions des ions repérées par $\vec{X}$. Elle apparaît sous forme d'énergie potentielle dans le Hamiltonien qui détermine le mouvement des ions :

$$H_i = T_i + \Phi_{ii}(\vec{X}) + E_e(\vec{X}) \quad \text{éq. (0-3)}$$

On découple donc grâce à l'approximation adiabatique le mouvement des ions, que l'on décrit en termes de phonons, de celui des électrons.

En d'autres termes, cette approximation revient à supposer qu'il existe une énergie potentielle régissant le mouvement des ions. Si elle est justifiée dans le cas des isolants et des semiconducteurs, pour lesquels les énergies des états électroniques excités sont bien supérieures aux énergies de vibration du cristal, elle devient sujette à caution dans le cas de certains métaux. Notre étude ne portant pas sur ces derniers, nous supposerons valable l'approximation adiabatique en première approximation ; les légères déviations par rapport à cette hypothèse apparaissent comme révélatrices des interactions électron-phonon.

II - L'APPROXIMATION HARMONIQUE

Le mouvement des électrons ayant été découplé de celui des ions, on s'intéresse dès lors exclusivement à celui-ci.

Le Hamiltonien des ions comprend leur énergie cinétique et une "énergie potentielle", fonction des coordonnées ioniques, qui présente un minimum pour la configuration d'équilibre des ions.

La position d'un ion quelconque par rapport à un trièdre trirectangle de référence est repérée par le rayon vecteur

$$\vec{X} \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix} = \vec{X}_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix} + \vec{u} \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix}$$

où 1 est un triple indice permettant de repérer la cellule primitive contenant s ions, à laquelle l'ion $\chi = 1, 2, \dots, s$ appartient.

Les déplacements $\vec{u} \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix}$ des ions par rapport à leurs positions d'équilibre $\vec{x}_0 \begin{pmatrix} 1 \\ \chi \end{pmatrix}$ étant de faible amplitude, on peut développer Φ en série de puissances des déplacements selon :

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 &+ \frac{1}{2!} \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ \chi_1, \chi_2 \\ \alpha, \beta}} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ \chi_1 & \chi_2 \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} l_1 \\ \chi_1 \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} l_2 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \\ \chi_1, \chi_2, \chi_3 \\ \alpha, \beta, \gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} l_1 \\ \chi_1 \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} l_2 \\ \chi_2 \end{pmatrix} u_{\gamma} \begin{pmatrix} l_3 \\ \chi_3 \end{pmatrix} + \dots \end{aligned} \quad \text{éq. (0-4)}$$

expression dans laquelle $\alpha, \beta, \dots = x, y$ ou z sont les coordonnées cartésiennes et où par exemple

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ \chi_1 & \chi_2 \end{pmatrix} = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha} \begin{pmatrix} l_1 \\ \chi_1 \end{pmatrix} \partial u_{\beta} \begin{pmatrix} l_2 \\ \chi_2 \end{pmatrix}} \right]_0$$

l'indice 0 rappelant que les dérivées doivent être prises pour la configuration d'équilibre.

L'approximation harmonique consiste à ne conserver que les termes quadratiques dans ce développement. Cette hypothèse conduit à l'indépendance des modes normaux du cristal, et quantiquement, à la description du mouvement des ions en termes de phonons, modes collectifs indépendants les uns des autres. Tout écart à cette approximation, provenant de la prise en compte des termes d'ordre supérieur à 2 dans le développement, apparaît comme une conséquence des interactions phonon-phonon.

Ce sont ces deux types d'interaction, interaction phonon-phonon et électron-phonon, que nous avons étudiés grâce à la spectroscopie Raman. Aussi, avant d'aborder le détail de ces phénomènes, allons-nous rappeler à grands traits l'effet Raman et décrire le dispositif expérimental nécessaire à son étude.

BIBLIOGRAPHIE (INTRODUCTION)

- O-1 - M. BORN, K. HUANG : Dynamical theory of Crystal Lattices
Oxford ; Oxford University Press (1954)
- O-2 - A.A. MARADUDIN, E.W. MONTROLL et G.H. WEISS : Theory of Lattice
Dynamics in the Harmonic Approximation
Solid State Physics ; Suppl. 5 (1963)

CHAPITRE I

L'EFFET RAMAN DANS LES CRISTAUX

Nous allons rappeler quelques notions fondamentales concernant l'effet Raman, notions que nous utiliserons dans la suite de cet exposé. Nous limiterons nos rappels à l'effet Raman dans les cristaux. Nous montrerons en particulier comment l'application de la spectroscopie Raman à l'étude des phonons dans un cristal permet d'obtenir des renseignements sur les interactions phonon-phonon et électron-phonon. Enfin nous donnerons un bref aperçu des techniques expérimentales mises en jeu.

I - L'EFFET RAMAN : QUELQUES RAPPELS

A - Généralités

Quoique l'effet Raman soit connu depuis 1928⁽¹⁻¹⁾, son étude dans les semiconducteurs ($\text{GaP}^{(1-1)}$) est très récente et date seulement de 1964. On comprend ce retard expérimental si l'on songe à l'opacité présentée par les semiconducteurs usuels (Ge, Si,...) et les semimétaux aux radiations lumineuses émises par les sources couramment utilisées alors en spectroscopie Raman. Citons parmi les sources les plus employées l'arc au mercure dont le spectre présente les raies 2537 Å, 4046 Å, 4358 Å et 5461 Å.

Dans ce domaine spectral, la profondeur de pénétration de la lumière, qui est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption, peut atteindre des valeurs aussi faibles que quelques centaines d'angstroms (elle est de 100 Å pour une énergie incidente de 5 eV dans Si). En conséquence, la portion du volume qui prend part à la diffusion est minime, ce qui conduit à des valeurs très faibles du taux de diffusion (de l'ordre de 10^{-7}). Il fallait donc attendre l'avènement de lasers puissants dans le visible et le proche infra-rouge pour que se développent des études d'effet Raman dans les semiconducteurs.

La faible divergence des faisceaux lasers, alliée à la grande monochromaticité des radiations qu'ils émettent et à leur excellent taux de polarisation ont d'ailleurs conduit à reprendre les études menées précédemment sur les corps transparents. Ainsi les recherches sur l'effet Raman se sont-elles multipliées dans tous les domaines comme en témoigne l'abondante littérature sur ce sujet^(I-3).

L'effet Raman consiste en la diffusion inélastique de la lumière. Dans un processus Raman, un photon incident $(\omega_i, \vec{k}_i)$ est détruit, un ou plusieurs quanta $(\omega_j, \vec{k}_j)$ d'excitations élémentaires du solide (phonons, paires électron-trou, plasmons, magnons) sont créés ou détruits, tandis qu'est créé un nouveau photon $(\omega_d, \vec{k}_d)$, le photon "diffusé".

Les lois de conservation de l'énergie et du pseudomoment, lors d'un tel processus, s'écrivent :

$$\omega_i = \omega_d + \sum_j \pm \omega_j \quad \text{éq. (I-1)}$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d + \sum_j \pm \vec{k}_j + \vec{G} \quad \text{éq. (I-2)}$$

Dans ces deux relations, les signes + et - sont relatifs respectivement à la création et à l'annihilation d'un quantum d'excitation, $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque. Comme dans le domaine des radiations visibles, et même du proche ultra-violet, $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ sont négligeables par rapport aux dimensions de la première zone de Brillouin, $\vec{G}$ est nul et la relation (2) se réduit à

$$\sum_j \pm \vec{k}_j = \vec{0} \quad \text{éq. (I-3)}$$

Par conséquent, dans un processus de diffusion Raman par les phonons, au premier ordre, le phonon créé ou détruit est un phonon du centre de la zone de Brillouin ; au second ordre ou à tout ordre supérieur, la somme des vecteurs d'onde, quelconques dans ce cas, des phonons mis en jeu doit être nulle.

Pour traiter l'effet Raman d'un point de vue microscopique, on utilise une théorie de perturbation dépendant du temps qui tient en compte les diverses interactions entre les constituants du système quantique que sont le rayonnement,

les vibrations et les électrons du cristal. On peut ainsi calculer la probabilité d'un processus donné et en déduire la section efficace de diffusion correspondante dont nous donnerons l'expression dans le chapitre IV consacré à la résonance^(I-4).

B - L'effet Raman considéré comme une technique de modulation

On doit à Cardona^(I-5) d'avoir souligné l'analogie étroite entre la spectroscopie Raman et la spectroscopie par modulation.

Il est possible de décrire les processus de diffusion Raman dans un formalisme phénoménologique semblable à celui de la spectroscopie par modulation à condition que la fréquence Ω des phonons mis en jeu soit suffisamment petite par rapport à $(\omega_i - \omega_o)$, ω_o étant une fréquence électronique typique. Plus précisément, on doit avoir

$$\Omega \ll |\omega_i - \omega_o + i\eta|$$

où η correspond à la durée de vie des états électroniques relatifs à ω_o . Le phonon joue alors le rôle de la perturbation sinusoïdale extérieure appliquée au solide dans les techniques de modulation^(I-6).

Supposons que ω_o soit la fréquence correspondant à un point critique dans la structure de bande du cristal étudié. Au voisinage de ce point critique, la susceptibilité électronique du cristal se met sous la forme

$$\chi(\omega) \approx A f(\omega - \omega_o) + B$$

Dans cette expression, A mesure la force du point critique et dépend des masses effectives et des éléments de matrice du pseudomoment de l'électron. B est un terme peu dispersif qui représente la contribution des points de la zone de Brillouin autres que le point critique envisagé. L'effet d'un phonon de coordonnée $\vec{u} = \vec{u}_0 e^{\pm i\Omega t}$ est de moduler la susceptibilité selon

$$\Delta\chi(\omega, \Omega) \approx \left[\frac{dA}{du} f(\omega - \omega_o) - A f'(\omega - \omega_o) \frac{d\omega_o}{du} + \frac{dB}{du} \right] u_0 e^{\pm i\Omega t}$$

En présence d'une onde électromagnétique décrite par le vecteur champ électrique $\vec{E}_0 e^{i\omega t}$; cette modulation de la susceptibilité induit des dipôles radiatifs émettant à la fréquence $\omega - \Omega$ ou $\omega + \Omega$, selon que le phonon est créé ou détruit. La section efficace de diffusion s'écrit alors

$$s \propto \omega^4 \left| \vec{e}_i \Delta \chi_{\approx} \vec{e}_d \right|^2$$

où $\vec{e}_i$ et $\vec{e}_d$ sont respectivement les vecteurs unitaires de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée.

La spectroscopie Raman, considérée comme technique de modulation, s'avère plus riche en informations que les techniques usuelles. En effet, elle nous renseigne sur l'agent modulateur des propriétés optiques du cristal, agent interne cette fois et constitué en l'occurrence par les phonons. La précision avec laquelle on peut, grâce à elle, déterminer leurs fréquences (à 1cm^{-1} près) permet d'étudier l'influence sur ces phonons de perturbations telles que dopage, impuretés, température et pression. Dans la première partie de notre travail, nous utilisons précisément cet outil de choix que constitue la spectroscopie Raman pour analyser l'anharmonicité caractéristique de chaque mode de vibration par la mesure de la variation de sa fréquence avec la pression hydrostatique.

Comme les techniques conventionnelles de modulation, la spectroscopie Raman nous renseigne sur la structure de bande du solide étudié. La mesure de la dépendance spectrale de la section efficace de diffusion est révélatrice des points critiques de la structure de bande. Cette étude de l'effet Raman résonnant constitue le second aspect de notre travail expérimental.

Elle nous permettra de déterminer, en principe, les grandeurs physiques $\frac{dA}{du}$ et $\frac{d\omega_0}{du}$ qui représentent les paramètres de couplage électron-phonon au voisinage du point critique. En pratique, il est difficile d'effectuer des mesures absolues de sections efficaces de diffusion, et seules les valeurs relatives de ces paramètres sont expérimentalement accessibles.

II - LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES (I-7)

Quoique le matériel mis en oeuvre diffère suivant les expériences réalisées, on retrouve dans une expérience de diffusion Raman, comme dans toute expérience de spectroscopie d'ailleurs, les éléments essentiels suivants (fig I-1)

- A - Une source de radiation monochromatique
- B - Un monochromateur double ou triple
- C - Un système de détection

Les échantillons que nous avons étudiés étant tous opaques dans le domaine du visible et du proche ultra-violet, nous avons adopté la configuration correspondant à la rétrodiffusion : la lumière incidente tombe normalement à la surface de l'échantillon, et la lumière diffusée est collectée à 180° . Autant que faire se peut (étude à température ambiante, ou même étude à basse température, l'échantillon plongeant dans un cryostat) on évite de collecter sur la fente d'entrée du monochromateur la lumière réfléchiée par l'échantillon. C'est la raison pour laquelle, en général, l'incidence n'est pas normale, l'angle d'incidence pouvant atteindre jusqu'à 30° afin d'éliminer complètement le faisceau réfléchi (fig I-1). On doit toutefois observer que, même dans ces conditions, la lumière se propage quasi normalement à la surface de l'échantillon, à l'intérieur de celui-ci, à cause de la valeur très élevée de l'indice de réfraction de ces matériaux dans le domaine du visible. A titre d'exemple, on constate que l'indice de réfraction de Si est de 4,19 pour la raie excitatrice $5145 \text{ \AA}$ du laser à Ar^+ ionisé, ce qui correspond à un angle de réfraction de 7° pour l'incidence de 30° .

A - La source lumineuse

Pour les raisons que nous avons déjà invoquées (Chap I § I-A), les seules sources actuellement utilisées sont les sources lasers. Notons qu'en plus des qualités précédemment énumérées, les sources lasers émettent des faisceaux lumineux dont la section extrêmement réduite rend leur utilisation particulièrement adaptée à l'étude d'échantillons de très petites dimensions.

Les lasers actuellement commercialisés offrent une grande variété : lasers continus ou pulsés, lasers à spectre discret, ou lasers à colorants, à

spectre continu dans un domaine déterminé de fréquences. Le choix d'un laser dépend essentiellement de l'expérience à réaliser. Dans l'étude de l'effet Raman résonnant, par exemple, ce choix est conditionné par les énergies des points critiques au voisinage desquels le phénomène est analysé. Ainsi, dans le cas de As, Sb, Bi dont les énergies des points critiques envisagés correspondent aux longueurs d'onde du visible ou du proche infra-rouge, nous avons adopté comme sources de lumière les lasers continus suivants : laser à gaz He-Ne, lasers ionisés Ar^+ et Kr^+ et laser à colorants avec comme principal colorant la Rhodamine 6G.

En ce qui concerne Si, dont un point critique se situe aux alentours de 3,4 eV, nous avons utilisé conjointement aux lasers travaillant en continu (Ar^+ , Kr^+ , He-Cd) un laser à colorant travaillant en régime pulsé. Nous donnerons à la place qu'il se doit de plus amples détails sur ce sujet.

Dans toutes nos expériences, le faisceau laser était focalisé sur l'échantillon selon une image rectiligne, parallèle à la fente d'entrée du monochromateur, grâce à une lentille cylindrique. Cette précaution s'avère indispensable si l'on veut éviter l'échauffement de l'échantillon, lorsque les lasers travaillent à des puissances aussi élevées que quelques watts.

B - Le monochromateur

L'intensité lumineuse des signaux Raman est, nous l'avons déjà souligné, extrêmement faible par rapport à l'intensité de la lumière incidente (Taux de diffusion de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8}). Leur mise en évidence impose donc d'éliminer toute lumière parasite, dont l'origine est des plus variées. Citons entre autres, pour leur importance prépondérante :

- La lumière diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh) par la surface de l'échantillon, celle-ci n'étant pas parfaitement réfléchissante.

- La lumière transmise par les éléments dispersifs eux-mêmes. On s'affranchit de la lumière parasite par l'emploi d'un monochromateur double ou triple. Nous avons utilisé deux types d'appareils diffusés commercialement :

(i) Le Jarell-Ash 25-100

Les deux réseaux couplés mécaniquement sont entraînés simultanément. L'inversion du chemin optique dans le second monochromateur par rapport à celui

PM : PHOTOMULTIPLICATEUR
 PA : PREAMPLIFICATEUR
 D : DISCRIMINATEUR
 A : AMPLIFICATEUR
 A.M : ANALYSEUR MULTICANAUX
 B : BALAYAGE ($\text{cm}^{-1}, \text{\AA}$)
 L.F : LENTILLE FOCALISATRICE
 L.C : " COLLECTRICE
 P : POLARISEUR
 A : ANALYSEUR

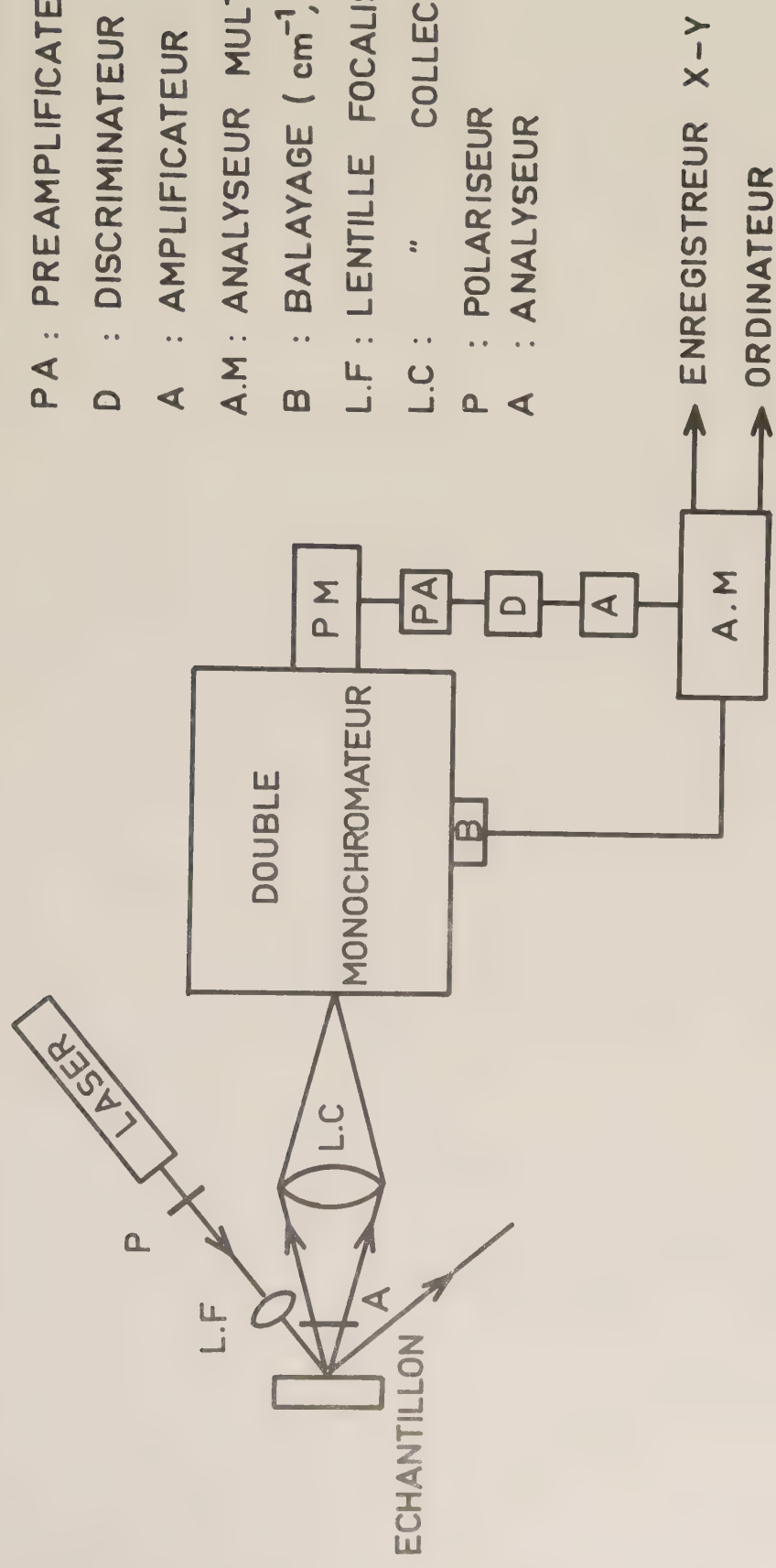


Fig. I-1

suivi par la lumière dans le premier ne doublant pas le pouvoir dispersif, on qualifie l'ensemble de monochromateur dual.

Le monochromateur est équipé d'un moteur pas à pas qui entraîne chaque réseau dans un mouvement de rotation autour de son axe suivant une loi sinusoïdale ou cosinoïdale en fonction de l'angle de rotation. Des impulsions en provenance du moteur permettent la synchronisation sur un analyseur multicanaux. On connaît ainsi précisément le nombre d'angströms ou de cm^{-1} mémorisés dans un canal.

C'est sur ce type d'appareil que nous avons analysé la résonance dans Si.

(ii) Le Spex 1401

La disposition relative des deux monochromateurs constitutants permet d'obtenir une dispersion double, d'où la dénomination de monochromateur double. L'avantage de cet appareil sur le précédent réside en la possibilité de lui coupler un troisième monochromateur qui réduit de façon appréciable l'intensité de la lumière parasite. On peut ainsi analyser des signaux à moins de 20 cm^{-1} de la raie Rayleigh.

Nous avons utilisé cet appareil pour tout notre travail expérimental sur la pression, et pour l'étude de la résonance dans As, Bi, Sb.

C - Le système de détection

La lumière issue de la fente de sortie du monochromateur est détectée par un photomultiplicateur. Nous avons utilisé un tube RCA C 310-34 refroidi thermoélectriquement à -20°C . Le bruit de fond de certains de ces tubes n'excède pas dix coups par seconde. Les signaux à détecter étant très faibles, ces tubes fonctionnent sur le mode comptage de photons. Les impulsions provenant du photomultiplicateur sont préamplifiées, puis elles passent dans un discriminateur qui élimine pratiquement celles dues au bruit ; elles sont ensuite mises en forme et amplifiées avant d'être envoyées dans un analyseur multicanaux. Les résultats sont alors obtenus sur enregistreur X-Y, ou sur bande perforée si les données doivent être traitées par ordinateur.

La résonance dans Si, qui nécessite comme source de lumière un laser pulsé, exige un système de détection à électronique rapide. L'appareillage dont nous avons fait usage a été mis au point par R.N. Tyte et M. Bell⁽¹⁻⁸⁾. Nous reviendrons sur ses principales caractéristiques dans le chapitre consacré à Si.

BIBLIOGRAPHIE (CHAPITRE I)

- I-1 - C.V. Raman et K.S. Krishnam : Indian J. Phys. 2 387 et 399
(1928) ; Nature 121 501 (1928) ; Proc. Roy. Soc. 122A 23 (1928)
- I-2 - M.V. Hobden et J.P. Russell : Phys. Lett. 13 39 (1964)
- I-3 - Voir par exemple les différents articles parus dans "Light Scattering Spectra of Solids", édité par G.B. Wright (Springer, New York 1967) et dans "Light Scattering in Solids" édité par M. Balkanski (Flammarion, Paris 1971)
- I-4 - Consulter par exemple
M. Born et K. Huang : Dynamical Theory of Cristal Lattices
(Oxford Univ. Press, 1954 p. 189)
R. Loudon : Proc. Roy. Soc. (London) A 275 218 (1963)
A.K. Ganguly et J.L. Birman : Phys. Rev. 162 806 (1967)
L.R. Swanson et A.A. Maradudin : Solid State Comm. 8 859 (1970)
M. Cardona : Solid State Comm. 9 819 (1971)
- I-5 - M. Cardona : Surface Science 37 100 (1973)
- I-6 - M. Cardona : Modulation Spectroscopy (Academic Press, Inc., New York 1969)
- I-7 - C.E. Hathaway dans "the Raman Effect" édité par A. Anderson
(Marcel Dekker, New York) 1971 p. 183
- I-8 - M.I. Bell et R.N. Tyte, à paraître

CHAPITRE II

L'ANHARMONICITE DANS LES CRISTAUX

Après avoir énuméré les insuffisances de l'hypothèse harmonique, nous soulignerons les problèmes soulevés par l'étude de l'anharmonicité dans les cristaux. Un moyen d'aborder l'anharmonicité consiste à étudier la variation de la fréquence des modes propres de vibration en fonction de la pression appliquée au solide. Nous en débattons dans les pages qui suivent.

I - LES FAIBLESSES DE L'APPROXIMATION HARMONIQUE

Certains résultats expérimentaux s'expliquent, au moins qualitativement, dans le cadre de la théorie harmonique ; en pratique, celle-ci constitue une bonne base de départ pour discuter des propriétés thermodynamiques des cristaux, particulièrement à basse température, et de leurs interactions avec les rayons X et les neutrons, par exemple.

Néanmoins, bon nombre de ses prédictions théoriques sont invalidées par l'expérience :

- Expansion thermique nulle
- Identité des constantes élastiques isothermes et adiabatiques
- Indépendance des constantes élastiques vis-à-vis de la température et de la pression
- Constance des chaleurs spécifiques à haute température
- Indépendance de la fréquence des phonons vis-à-vis de la température et la pression
- Indépendance des modes propres de vibration, ne permettant pas en particulier d'interpréter la conductibilité thermique, et la durée de vie finie des modes propres de vibration observés par diffusion ou absorption.

L'interprétation de nombreuses propriétés physiques des cristaux nécessite donc une remise en cause de l'hypothèse harmonique avec, comme conséquence, une analyse détaillée de l'anharmonicité.

II - INTRODUCTION DE L'ANHARMONICITE

L'hypothèse adiabatique étant supposée vérifiée, le développement de l'énergie potentielle des ions du cristal en série de puissances des déplacements de ceux-ci par rapport à leur configuration d'équilibre doit être poussé à un ordre supérieur à 2. Le nombre de termes anharmoniques dont il est nécessaire de tenir compte dépend essentiellement du phénomène étudié. Ainsi, le terme cubique du développement suffit à l'interprétation de la conductibilité thermique. En général, on doit néanmoins faire au moins intervenir les termes cubiques et quartiques, qui très souvent d'ailleurs contribuent de façon comparable, quoiqu'à des ordres différents : ils donnent par exemple une même dépendance en température du coefficient d'expansion thermique.

A - Problèmes posés dans l'étude de l'anharmonicité

Les vibrations des ions autour de leurs positions d'équilibre étant de faible amplitude, on peut traiter les interactions anharmoniques entre modes normaux de vibration par une théorie de perturbation.

La théorie ordinaire des perturbations a été utilisée par certains auteurs, tout particulièrement par Liebfried et Ludwig^(II-1), mais il est peut être plus avantageux et élégant, puisqu'il s'agit d'un problème à N corps, d'employer les techniques de la théorie quantique du champ et d'adopter comme Cowley^(II-2) le formalisme des fonctions de Green.

Quoiqu'il en soit, la démarche à suivre s'avère la même dans les deux cas. Il s'agit de :

(i) Déterminer dans une première étape les fréquences "quasi harmoniques" des modes normaux de vibration. Il convient de s'arrêter quelque peu sur cette notion de quasi-harmonicité, variable d'un auteur à l'autre. Nous avons adopté en ce domaine le point de vue de Cowley^(II-2) car les fréquences de son

modèle quasi-harmonique sont celles effectivement mesurées par diffusion neutronique ou Raman, et par absorption infra-rouge. En effet, dans sa renormalisation des phonons, Cowley tient compte à la fois du glissement de fréquence due à la modification des constantes de force sous l'effet de l'expansion thermique, et de celui provenant de l'anharmonicité explicite introduite par les termes d'ordre supérieur à deux dans le développement de l'énergie potentielle.

Pour éviter toute confusion, nous qualifierons de "pseudoharmonique" l'approximation de Cowley et réserverons l'épithète de "quasi-harmonique" à celle qui ne tient compte que de l'expansion thermique, utilisée entre autres par Liebfried et Ludwig^(II-1).

(ii) Calculer dans une seconde étape les coefficients des termes d'ordre 2 et 3 du développement de l'énergie potentielle des ions. Ce calcul est difficile, il requiert la connaissance de la structure de bande du cristal déformé. Son élaboration à partir des fonctions de Hartree-Fock s'avère trop compliqué pour donner des résultats suffisamment précis.

B - Hypothèses adoptées

On introduit, pour décrire les interactions anharmoniques, un certain nombre de paramètres que l'on fixe soit par des hypothèses ad hoc, soit par comparaison avec l'expérience.

L'utilisation des symétries ne permet pas de réduire de manière appréciable le nombre de paramètres indépendants. On est donc obligé d'adopter une forme explicite pour le potentiel des ions, dont la plus communément utilisée est celle d'une interaction à symétrie axiale entre plus proches voisins. Il suffit dans ce cas de deux paramètres pour décrire les termes anharmoniques d'ordre trois. Chaque introduction d'un terme nouveau d'ordre supérieur du développement ne nécessite l'adjonction que d'un seul paramètre supplémentaire^(II-1). Cette hypothèse est celle de Cowley et Cowley^(II-3) dans leur étude des propriétés anharmoniques des halogénures alcalins NaI et KBr, celle aussi de Dolling et Cowley^(II-4) pour les semiconducteurs Ge, Si, GaAs et le diamant. Dans le chapitre III, nous reprendrons les calculs de Jex^(II-5), qui étend la symétrie axiale aux interactions entre seconds plus proches voisins, pour évaluer le paramètre de Grüneisen du mode 2TA(X) dans Si et le comparer à nos résultats expérimentaux.

C - Commentaires

L'approche précédente n'apparaît pas entièrement satisfaisante, pour plusieurs raisons :

(i) Il est difficile de concevoir un modèle réaliste pour le potentiel.

(ii) Les contributions des termes cubique et quartique du développement de l'énergie potentielle tendent souvent à se compenser^(II-2).

(iii) La plupart des propriétés physiques dépendent d'une sommation sur tous les modes normaux de la zone de Brillouin. Dans ces conditions, il est difficile de décider si les écarts entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques proviennent d'un vice dans la forme du potentiel ou d'un calcul défectueux. Les calculs présentent néanmoins avec les valeurs expérimentales un accord qui reste dans les limites de tolérance car peu de mesures donnent des indications directes et précises sur l'anharmonicité.

Une analyse plus fine de l'anharmonicité requiert l'étude de propriétés physiques qui n'impliquent pas une sommation sur tous les modes normaux. Elles sont peu nombreuses :

- Interaction phonon-phonon directement mesurée^(II-6)
- Dépendance des constantes diélectriques linéaires vis-à-vis de la pression
- Dépendance vis-à-vis de la température et de la pression des modes normaux de vibration.

C'est ce dernier aspect de l'anharmonicité qui fait l'objet de la première partie de notre travail (Chap. III). Le thème du paragraphe suivant sera donc celui de la variation de la fréquence des phonons avec la pression appliquée au cristal.

III - INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES PHONONS DANS UN CRISTAL

A - Intérêt de cette étude

L'application d'une pression à un cristal, en faisant varier les distances inter-atomiques, permet d'obtenir des renseignements sur les forces liant

les atomes entre eux. De façon générale, l'observation de la variation de fréquence des modes normaux de vibration avec la pression présente un intérêt certain dans :

- L'étude des changements de phase
- La détermination de l'équation d'état des solides
- L'étude de la dynamique des réseaux
- La discussion de la validité de l'hypothèse harmonique.

Elle apparaît en particulier comme complémentaire de l'étude de la variation de la fréquence des phonons avec la température. Celle-ci n'est pas uniquement due au couplage anharmonique entre le phonon en question et les autres, mais aussi à l'expansion thermique du cristal. Elle se décompose donc suivant

$$\frac{d\nu_j}{dT} = \left(\frac{\partial \nu_j}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial \nu_j}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT} \quad \text{éq. (II-1)}$$

où $\left(\frac{\partial \nu_j}{\partial T} \right)_V$ apparaît comme la contribution due à l'anharmonicité explicite, celle qui se manifesterait si le cristal pouvait être maintenu à volume constant lors de la variation de température, et où le 2^{ème} terme du membre de droite trouve son origine dans la modification des constantes de forces provoquée par l'expansion thermique.

On peut transformer l'expression précédente en

$$\frac{d\nu_j}{dT} = \left(\frac{\partial \nu_j}{\partial T} \right)_V - \frac{\alpha}{\chi} \left(\frac{\partial \nu_j}{\partial P} \right)_T \quad \text{éq. (II-2)}$$

α et χ étant respectivement les coefficients d'expansion thermique et de compressibilité du cristal.

La mesure de la variation de fréquence avec la pression jointe à celle de la variation de fréquence avec la température permet de faire la part de ces deux contributions (II-7, II-8).

L'étude de l'influence de la pression sur la fréquence des phonons dans un cristal peut s'effectuer en appliquant au solide deux types de contraintes :

(i) Pression hydrostatique : la perturbation appliquée provoque un déplacement de fréquence. Ce type de contrainte permet d'étudier certains solides trop mous et très compressibles qui ne supporteraient pas l'application

d'une contrainte uniaxiale. Elle sera certainement mise en oeuvre dans un avenir proche pour étudier l'influence de la pression sur les solides amorphes qui se présentent généralement en couches minces.

(ii) Contrainte uniaxiale : la symétrie du cristal n'étant plus préservée, on observe en plus du déplacement de fréquence la levée de dégénérescence de certains phonons.

B. Le paramètre de Grüneisen

Les variations de fréquence des phonons en fonction de la pression sont souvent données en termes de "paramètre de Grüneisen", que nous allons définir.

BI. Définition du paramètre de Grüneisen

a) Cas des cristaux de symétrie quelconque

Un cristal de symétrie quelconque, en contact avec un thermostat à la température T, est soumis à une pression hydrostatique. Nous désignons par A l'un des paramètres p, q, r... définissant sa structure et ϵ_A la déformation correspondante provoquée par la contrainte. Par définition, le paramètre de Grüneisen associé au mode de fréquence $\omega_j(\vec{k})$ (II-9), relatif au paramètre structural A, est :

$$\gamma_A(j, \vec{k}) = - \left(\frac{\partial \text{Log } \omega_j(\vec{k})}{\partial \epsilon_A} \right)_{\epsilon' = 0} \quad \text{éq. (II-3)}$$

Dans cette expression, la dérivée partielle évaluée pour $\epsilon' = 0$ signifie que toutes les déformations autres que ϵ_A sont nulles. On voit que, pour un mode donné, il existe autant de paramètres de Grüneisen que de paramètres indépendants définissant la structure cristalline.

Prenons l'exemple de Se et Te, qui ont fait l'objet d'une partie de notre travail. Leur structure, représentée sur la figure (III-6), est fixée par la donnée de a, c et r. Les déformations correspondantes, sous l'effet d'une contrainte hydrostatique, s'écrivent respectivement

$$\epsilon_a = \frac{a - a^0}{a^0}, \quad \epsilon_c = \frac{c - c^0}{c^0}, \quad \epsilon_r = \frac{r - r^0}{r^0}$$

où a^0 , c^0 et r^0 désignent les valeurs de a , c et r dans la configuration de référence correspondant à une température T et une pression nulle par exemple.

On peut donc définir trois paramètres de Grüneisen pour chaque mode de vibration du cristal. Mais il est impossible expérimentalement de ne faire varier qu'un des paramètres en maintenant les autres constants, par application d'une pression hydrostatique, donc d'accéder directement à ces paramètres de Grüneisen.

C'est la raison pour laquelle nous donnons les résultats de nos expériences en termes de coefficients de pression $\left(\frac{\partial \omega_j(\vec{k})}{\partial p} \right)_T$ et non en termes de paramètres

de Grüneisen, chaque fois que les cristaux étudiés ne présentaient pas la symétrie cubique (Se, Te et As, Sb, Bi).

b) Cas des cristaux de symétrie cubique

Dans ce cas, la déformation n'est plus spécifiée que par la dilatation $\frac{V - V^0}{V^0}$ et l'unique paramètre de Grüneisen associé au mode $\omega_j(\vec{k})$ s'écrit :

$$\gamma_j(\vec{k}) = - \frac{d \log \omega_j(\vec{k})}{d \log V} \quad \text{éq. (II-4)}$$

On peut transformer son expression en introduisant le coefficient de compressibilité isotherme

$$\gamma_j(\vec{k}) = \frac{1}{\chi \omega_j(\vec{k})} \left(\frac{\partial \omega_j(\vec{k})}{\partial p} \right)_T \quad \text{éq. (II-5)}$$

Sous cette forme, le paramètre de Grüneisen apparaît directement lié au coefficient de pression puisqu'il lui est proportionnel. La connaissance de la variation de fréquence $\omega_j(\vec{k})$ d'un mode donné avec la pression permet donc d'atteindre le paramètre de Grüneisen associé à ce mode, si χ est connu pour le cristal envisagé. Pour les cristaux cubiques, l'inverse du coefficient de compressibilité est donné par

$$\frac{1}{\chi} = \frac{C_{11} + C_{12}}{3}$$

où C_{11} et C_{12} sont les constantes élastiques du second ordre.

B2. Hypothèse de Grüneisen

Grüneisen introduisit le paramètre qui porte son nom afin d'interpréter l'expansion thermique dans les solides à partir du modèle de Debye^(II-10).

L'hypothèse de Grüneisen consiste à supposer le paramètre de mode $\gamma_j(\vec{k})$ indépendant du mode envisagé :

$$\gamma_j(\vec{k}) = \gamma_G \quad \text{éq. (II-6)}$$

Le paramètre γ_G satisfait une relation faisant intervenir les grandeurs macroscopiques C_V , chaleur spécifique à volume constant, α , coefficient de dilatation isobare et χ , coefficient de compressibilité isotherme,

B3. Relation entre γ_G , C_V , α et χ

Cette relation se déduit aisément de l'équation d'état du solide, obtenue à partir de

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{éq. (II-7)}$$

où F est l'énergie libre du cristal que nous allons expliciter.

Revenons au cristal constitué de N cellules primitives contenant chacune s ions dont nous avons donné le développement de l'énergie potentielle en série de puissances des déplacements des sN ions (éq. (0-4)). Dans l'approximation harmonique, l'énergie libre F s'écrit⁽⁰⁻¹⁾

$$F = \Phi_0 + \sum_{\vec{k}, j} \left[\frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{2} + \frac{1}{\beta} \text{Log} \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_j(\vec{k})} \right) \right] \quad \text{éq. (II-8)}$$

Dans cette expression, les fréquences $\omega_j(\vec{k})$ des différents modes ainsi que l'énergie potentielle élastique sont indépendants du volume V du cristal.

Physiquement il n'en est rien et l'énergie libre d'un cristal est une fonction des variables thermodynamiques V et T . Comme nous aurons l'occasion de le constater sur l'expression de F dans le cristal anharmonique (Chap. III § IIIB), le terme d'ordre le plus bas en V est le même quelque soit la définition adoptée

pour la quasi harmonicité. Pour établir l'équation d'état du cristal, nous nous référerons donc à celle de Liebfried et Ludwig^(II-1). Dans ce cas, l'expression de F est formellement identique à celle de l'approximation harmonique (éq. II-8) mais Φ_0 et tous les $\omega_j(\vec{k})$ dépendent maintenant du volume V.

A partir de l'équation (II-7) et compte tenu de (II-8), l'équation d'état s'écrit :

$$p = - \frac{d\Phi_0}{dV} + \frac{1}{V} \sum_{j,\vec{k}} \gamma_j(\vec{k}) \frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{2} \coth \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(\vec{k}) \right] \quad \text{éq. (II-9)}$$

Dans le cas où l'hypothèse de Grüneisen est vérifiée, cette équation devient

$$p = - \frac{d\Phi_0}{dV} + \frac{\gamma_G}{V} \sum_{j,\vec{k}} \frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{2} \coth \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(\vec{k}) \right] \quad \text{éq. (II-10)}$$

La relation cherchée se déduit de l'équation précédente en utilisant la relation $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\chi}$

$$\gamma_G = \frac{\alpha V}{\chi c_V} \quad \text{éq. (II-11)}$$

Cette relation permet de tester l'hypothèse de Grüneisen en vérifiant l'indépendance du membre de droite vis-à-vis de la température. L'expérience invalidant l'hypothèse de Grüneisen, il faut admettre que les variations de fréquence $\omega_j(\vec{k})$ d'un mode donné avec le volume dépendent du mode considéré. On définit donc un paramètre de Grüneisen moyen^(II-11) par

$$\bar{\gamma} = \frac{\alpha V}{\chi c_V} \quad \text{éq. (II-12)}$$

Le paramètre moyen s'exprime en fonction des paramètres de mode $\gamma_j(\vec{k})$ et des chaleurs spécifiques à volume constant relatives à chaque mode $\dot{c}_V[\omega_j(\vec{k})]$ selon

$$\bar{\gamma} = \frac{\sum_{j,\vec{k}} \gamma_j(\vec{k}) c_v[\omega_j(\vec{k})]}{\sum_{j,\vec{k}} c_v[\omega_j(\vec{k})]} \quad \text{eq. (II-13)}$$

L'équation (II-12) exprime que les cristaux dont le coefficient d'expansion thermique est négatif à basse température présentent un paramètre de Grüneisen moyen négatif dans ce domaine de température. Il faut donc en conclure, d'après l'équation (II-13) que certains paramètres de mode sont eux-mêmes négatifs.

C. Compilation des résultats expérimentaux et théoriques

Nous allons faire le point de la situation expérimentale et théorique effective au moment où nous avons entrepris notre étude.

C1. Résultats expérimentaux

Nous présentons ces résultats suivant les techniques d'analyse des phonons.

a) Tunneling

Payne^(II-12) a mesuré dans Ge l'effet de contraintes uniaxiales sur les phonons optiques et acoustiques situés au point L de la zone de Brillouin. L'obtention d'une valeur négative pour γ_{TA} ($\gamma_{TA} = -0,4 \pm 0,3$), confirmant les calculs de Bienenstock^(II-13), apparaît comme le résultat le plus important de cette étude.

b) Spectroscopie neutronique

Saunderson^(II-14) a déterminé dans Rb I la fréquence du phonon TA en bord de zone dans la direction (100) pour différentes valeurs de la pression hydrostatique. Il observe une décroissance de la fréquence lorsque la pression augmente $\frac{d\gamma}{dP} = -\frac{0,093}{3,72} 10^{12}$ c.p.s.par Kbar).

Dans le même temps, Lechner et Quittner^(II-15) ont mené une étude analogue sur Pb. Les phonons sous investigation sont situés en 6 points différents de la zone de Brillouin, dans les directions (100) et (111), en particulier en bord de zone. Toutes les fréquences observées croissent avec la pression appliquée.

Enfin, Leake et al.^(II-16) poursuivent le même type de recherches sur Ne.

c) Spectroscopie infra-rouge

Mitra et ses collaborateurs^(II-17, II-18), ont étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ dans les halogénures alcalins (NaF, LiF, KCl, KBr). Mais on peut douter du caractère purement hydrostatique de la pression obtenue par leur dispositif à enclumes de diamant, ainsi que de la précision dans la calibration de la cellule. Les paramètres de Grüneisen obtenus sont tous positifs. Ils sont comparés aux valeurs théoriques déduites d'un modèle d'ions rigides dans lequel le potentiel adopté est du type Born-Mayer.

Des études utilisant le même dispositif ont été menées dans les cristaux mixtes $\text{Zn S}_{1-x} \text{Se}_x$ et $\text{Cd S}_{1-x} \text{Se}_x$ ^(II-19).

d) Spectroscopie Raman

Les contraintes appliquées sont, selon le cas, soit du type uniaxial, soit du type hydrostatique.

(i) Contrainte uniaxiale

Les travaux d'Anastassakis et al^(II-20) portent sur Si. L'application de contraintes suivant les directions (001) et (111) provoque l'éclatement et le déplacement du pic Raman correspondant au phonon triplement dégénéré à $\vec{k} = \vec{0}$. Leur mesure permet le calcul de paramètres phénoménologiques p, q, r, qui décrivent la variation linéaire des constantes de force avec la contrainte appliquée ; Cerdeira et al^(II-21) ont repris cette étude dans Ge, GaAs, GaSb, InAs, ZnSe, et comparé les valeurs expérimentales de p, q, r à celles déduites du modèle de Martin^(II-22), fondé sur les interactions du type "bond bending" et "bond stretching"

(ii) Contrainte hydrostatique

On doit à Brafman et al^(II-23) d'avoir mis au point la cellule permettant d'appliquer aux solides une pression purement hydrostatique. Diverses études ont été entreprises, depuis, sur des phonons du centre de zone, ou situés en des points quelconques de la zone de Brillouin.

Phonons à $\vec{k} = \vec{0}$

Mitra et al^(II-27) se sont intéressés aux matériaux transparents du type diamant (C), zincblende (GaP, ZnS, SiC, ZnSe, ZnTe) et wurtzite (CdS, ZnO). Les paramètres de Grüneisen sont tous positifs, exceptés ceux des modes basses fréquences

de symétrie E_2 dans CdS et ZnO, et sont reliés à l'ionicté des cristaux.

Buchenauer et al^(II-25) ont étendu cette étude aux semiconducteurs opaques (Ge, Si, GaAs, AlSb, Mg_2Ge , Mg_2Si , Mg_2Sn). Des valeurs expérimentales des paramètres de Grüneisen, d'ailleurs positifs, ces auteurs déduisent certaines conclusions relatives à la variation de la charge effective avec la pression.

Mentionnons enfin les travaux de Zallen^(II-26) sur les cristaux moléculaires S_8 et As_2S_3 , dont les fréquences de certains modes Raman actifs décroissent lorsque la pression augmente.

Phonons à $\vec{k} \neq \vec{0}$

Sur l'exemple des composés II-VI (CdS, ZnSe, ZnTe, ZnO), Brafman et al.^(II-27) ont montré l'intérêt des études de pression dans l'identification de certaines structures des spectres Raman du second ordre à des phonons situés en des points particuliers de la zone de Brillouin.

C2. Résultats Théoriques

Voici résumées, dans l'ordre chronologique, les diverses approches théoriques proposées dans la littérature.

Le premier calcul explicite de l'effet d'une contrainte extérieure sur les modes normaux de vibration d'un cristal est dû à Maradudin^(II-28).

Bienenstock^(II-29) a calculé dans Ge les paramètres de Grüneisen relatifs aux phonons acoustiques des directions (100), (110) et (111) de la zone de Brillouin. Il utilise un modèle à coquille, à un paramètre ajustable, et traite les modes optiques selon l'approximation d'Einstein. Les paramètres de Grüneisen des phonons transverses acoustiques du bord de zone, déduits de ces hypothèses, sont négatifs, comme l'ont confirmé les expériences de Payne^(II-12) déjà citées.

Cowley et Cowley^(II-3), après l'adoption d'un modèle à coquille pour rendre compte des courbes de dispersion des halogénures alcalins NaI et KBr, traitent l'anharmonicité en supposant que seuls les effets entre premiers voisins sont importants. Ils supposent l'interaction centrale et de la forme $\psi(r) = b \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)$, et introduisent une simplification supplémentaire en négligeant les dérivées $\psi'(r)$ et $\psi''(r)$ devant $\psi'''(r)$. Les constantes b et ρ sont déterminées à partir des fréquences des modes normaux expérimentalement mesurées. Ce

genre d'hypothèse simplificatrice n'est certainement pas pire que celle qui consiste à négliger les effets anharmoniques dus aux forces de Coulomb et à la polarisabilité des ions.

Le calcul des paramètres de Grüneisen dans Ge pour les phonons situés le long des axes (100) et (111) de la zone de Brillouin est repris par Dolling et Cowley^(II-4) et étendu aux phonons optiques sur la base d'interactions centrales entre premiers voisins. Les deux paramètres du modèle sont ajustés pour rendre compte au mieux des variations expérimentales du coefficient d'expansion thermique avec la température. Comme Bienenstock, Dolling et Cowley aboutissent à des valeurs négatives pour les paramètres de Grüneisen des phonons transverses acoustiques en bord de zone.

Mitra et ses collaborateurs^(II-30), pour obtenir les courbes de dispersion de cristaux du type NaCl, CsCl et Zinoblende, partent soit de modèles d'ions rigides modifiés, soit de modèles à coquille, dont, contrairement aux auteurs précédents, ils ajustent les paramètres grâce aux données expérimentales suivantes : fréquences à $\vec{k} = \vec{0}$, constantes élastiques, constantes diélectriques à haute et basse fréquence. La connaissance expérimentale des variations de ces grandeurs physiques en fonction de la pression permet le calcul des paramètres de Grüneisen de différents modes, dans diverses directions.

Nous reprendrons plus en détail les calculs de J_{ex} ^(II-5) dans Ge et Si sur les phonons des directions (100) et (110) pour les comparer à nos résultats expérimentaux. Disons pour résumer que les interactions, centrales, sont étendues aux premiers et seconds plus proches voisins, et que les deux paramètres du modèle sont déterminés à partir du paramètre de Grüneisen moyen.

Enfin, grâce au modèle proposé par Keating^(II-31) pour décrire les constantes élastiques du 2^{ème} et 3^{ème} ordre dans Ge et Si, Bell^(II-32) a déterminé le déplacement et l'éclatement des niveaux d'énergie des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ dans ces mêmes matériaux. Les valeurs calculées des paramètres de Grüneisen sont en bon accord avec l'expérience.

BIBLIOGRAPHIE (CHAPITRE II)

- II-1 - G. Liebfried et W. Ludwig : Solid State Physics - Vol 12 p. 275 (1961)
- II-2 - R.A. Cowley : Adv. Phys. 12 p. 421 (1963)
- II-3 - E.R. Cowley et R.A. Cowley : Proc. Roy. Soc. A 287 289 (1965)
Proc. Roy. Soc. A 292 209 (1966)
- II-4 - G. Dolling et R.A. Cowley : Proc. Phys. Soc. 88 463 (1966)
- II-5 - H. Jex : Phys. Stat. Sol. (b) 53 675 (1972)
- II-6 - F.R. Rollius Jr., L.H. Taylor et P.H. Todd Jr. : Phys. Rev. 136 A 597 (1964)
- II-7 - C. Postmus, J.R. Ferraro et S.S. Mitra : Phys. Rev. 174 983 (1968)
- II-8 - J.L. Lacombe et J.C. Irwin : Solid State Commun. 8 1427 (1970)
- II-9 - T.H.K. Barron, T.J. Gibbons, R.W. Munn : J. Phys. C. Solid St. Physics
4 2805 (1971)
- II-10 - E. Grüneisen : Ann. Phys. 58 753 (1919)
Handb. d. Phys. 10 21 (1926)
- II-11 - J.C. Slater : Introduction to Chemical Physics - Mc Graw Hill p. 219 (1939)
- II-12 - R.T. Payne : Phys. Rev. Letters 13 53 (1967)
- II-13 - A. Bienenstock : Phil. Mag. 9 755 (1964)
- II-14 - D.H. Saunderson : Phys. Rev. Letters 17 530 (1966)
- II-15 - R. Lechner et G. Quittner : Phys. Rev. Letters 17 1259 (1966)
- II-16 - J.A. Leake, W.B. Daniels, J.S. Kalyo, B.C. Frazer et G. Shirane :
Phys. Rev. 181 1251 (1969)
- II-17 - S.S. Mitra, C. Postmus, J.R. Ferraro : Phys. Rev. Letters 18 455 (1967)
- II-18 - C. Postmus, J.R. Ferraro et S.S. Mitra : Phys. Rev. 174 3 983 (1968)
- II-19 - J.R. Ferraro, S.S. Mitra, C. Postmus, C. Hoskins et E.C. Siwiec :
Applied Spectroscopy 24 187 (1970)
- II-20 - E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F.H. Pollak, M. Cardona :
Solid State Comm. 8 133 (1970)

- II-21 - F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak, M. Cardona : Phys. Rev. B 580 (1972)
- II-22 - R.M. Martin : Phys. Rev. B 1 4005 (1970)
- II-23 - O. Brafman, S.S. Mitra, R.K. Crawford, W.B. Daniels, C. Postmus et J.R. Ferraro : Solid State Comm. 7 449 (1969)
- II-24 - S.S. Mitra, O. Brafman, W.B. Daniels et R.K. Crawford : Phys. Rev. 186 942 (1969)
- II-25 - C.J. Buchenauer, F. Cerdeira et M. Cardona dans "Light Scattering in Solids" (édité par M. Balkanski, Flammarion Paris (1971) p. 280
- II-26 - R. Zallen, à paraître
- II-27 - O. Brafman et S.S. Mitra : même référence que II-25 p. 284
- II-28 - A.A. Maradudin : Phys. Stat. Sol. 2 1493 (1962)
- II-29 - A. Bienenstock : Phil. Mag. 9 755 (1964)
- II-30 - J.F. Vetelino, K.V. Namjoshi et S.S. Mitra dans "Symposion on the thermal expansion of solids" Santa Fé (1970). J. Appl. Phys. 41 5141 (1970) et références contenues dans cet article.
- II-31 - P.N. Keating : Phys. Rev. 145 637 (1966)
Phys. Rev. 149 674 (1966)
- II-32 - M.I. Bell : Phys. Stat. Sol. (b) 53 675 (1972)

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES

SPECTRES RAMAN

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble de nos résultats expérimentaux, ainsi que les essais d'interprétation que nous avons pu en donner.

Nous consacrons un premier paragraphe à la description de la méthode de mesure employée dans toute la série de nos expériences.

Dans les paragraphes suivants, nous analysons l'influence de la pression hydrostatique sur les spectres Raman du premier ordre dans

- A - une série d'alliages Germanium-Silicium
- B - le Selenium et le Tellure
- C - L'Arsenic, le Bismuth et l'Antimoine

et sur les spectres Raman du second ordre dans

- A - le Phosphore de Gallium
- B - le Silicium

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Le dispositif expérimental est représenté schématiquement dans la figure (III-1).

A - La Cellule

La cellule de pression^(II-23) en est l'élément essentiel puisque l'échantillon y est comprimé de manière isotrope. Elle est réalisée en acier spécial. Ses

fenêtres cylindriques sont taillées dans des monocristaux de saphir dont l'axe optique est parallèle à l'axe du cylindre, leurs surfaces perpendiculaires à l'axe sont polies. Des joints toriques assurent l'étanchéité. Le fluide utilisé pour transmettre la pression est soit de l'Octoil, soit de l'huile de pompe à diffusion. La pression maximale atteinte est de 8 Kbar environ.

B - La mesure de pression

Deux résistances bobinées en manganine, non inductives, constituent deux bras d'un pont de Wheatstone. Elles sont identiques à la pression atmosphérique ($R_0 = 120,0 \pm 0,1 \Omega$). L'une d'entre elles reste soumise à la pression atmosphérique, l'autre, placée dans la cellule, subit la pression qui y règne. La variation $\Delta R = R(p) - R_0$ de résistance est détectée au pont, et la pression p correspondante mesurée après calibration du dispositif de mesure^(III-1) :

$\frac{\Delta R}{R_0} = 2,3910^{-3} \text{ Kbar}^{-1}$, soit une variation de $2,3 \Omega$ pour la pression maximale atteinte de 8 Kbar.

C - Le dispositif optique

La géométrie à 90° est la plus avantageuse lorsque les échantillons sont transparents, car elle permet de s'affranchir de la lumière parasite, accrue dans ce type d'expérience par la présence des fenêtres et du fluide transmettant la pression. L'opacité dans le visible des matériaux sous investigation nous a fait adopter la configuration à 180° . Dans ce cas, la surface de l'échantillon est plaquée contre la fenêtre frontale de la cellule. Le faisceau laser est envoyé dans la cellule à l'aide d'un miroir de très petites dimensions, comme le montre la figure (III-1). Ce miroir et le petit écran placé derrière lui bloquent la lumière réfléchie par la fenêtre et l'échantillon, et n'éliminent fort heureusement qu'une faible partie de la lumière inélastiquement diffusée.

Nous avons utilisé différents lasers comme sources de lumière. Il est éminemment souhaitable de travailler avec une raie laser d'énergie proche de celle d'une transition électronique du cristal étudié, pour jouir de l'accroissement de section efficace de diffusion au voisinage de la résonance. Mais on peut se heurter à une sévère limitation si la puissance d'émission du laser est faible pour cette raie, de sorte qu'on recherche toujours le compromis le plus favorable à l'observation des spectres Raman les plus intenses.

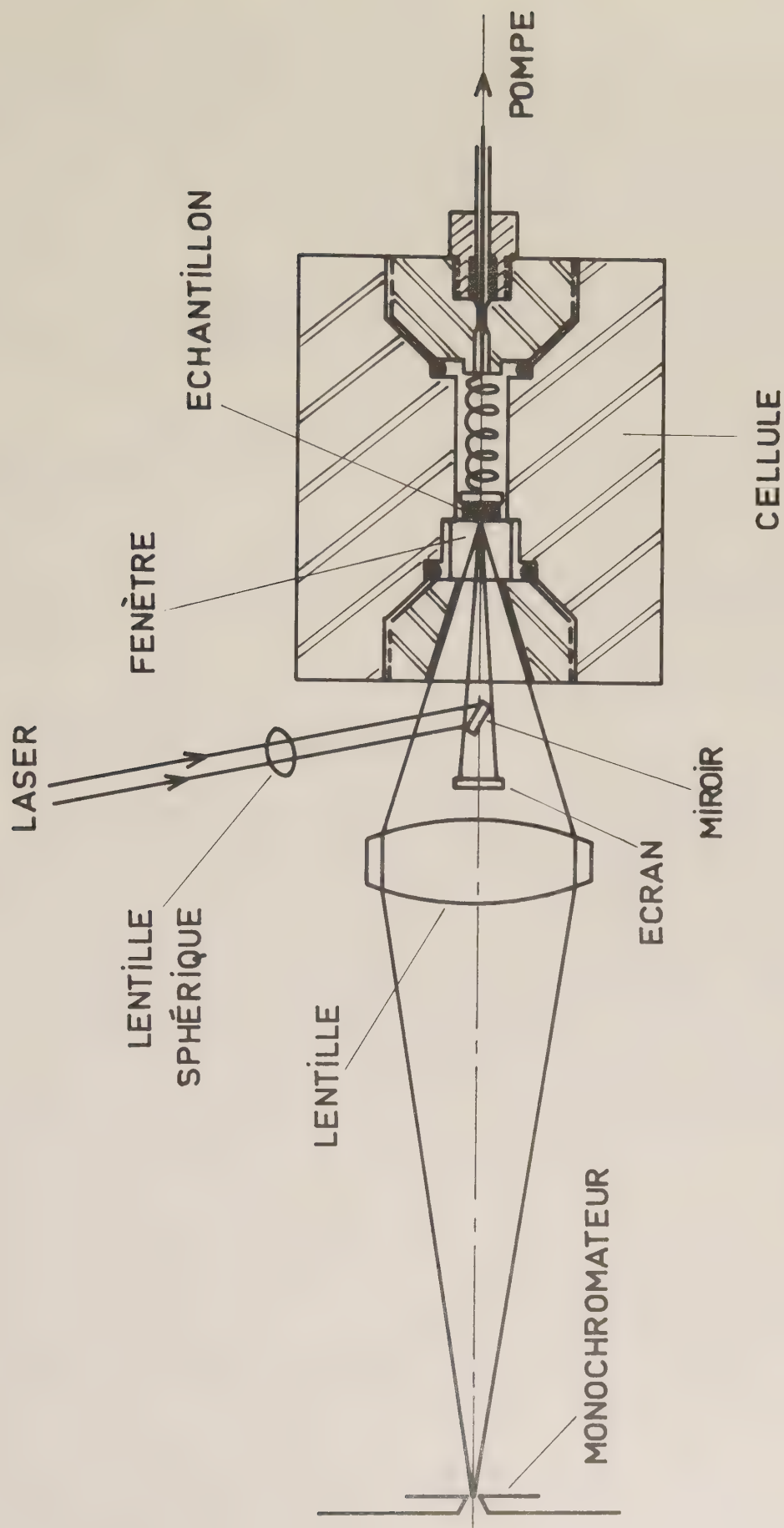


Fig. III-1

Pour réduire le plus possible la lumière parasite, nous avons travaillé sur un monochromateur triple Spex lorsque les fréquences des phonons étaient faibles (Se, Te, As, Sb, Bi) ou lorsqu'il s'agissait de spectres Raman du second ordre (GaP, Si). Nous avons utilisé un monochromateur double Jarrel-Ash dans le cas des alliages $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ dont les nombres d'onde se situaient entre 300 et 500 cm^{-1} .

Dans toutes nos expériences, les déplacements des pics Raman en fonction de la pression sont repérés par rapport à une raie de référence émise par une lampe spectrale au néon.

Les spectres obtenus étaient enregistrés sur table traçante et les données numériques imprimées en vue d'une détermination plus précise des déplacements de fréquence.

Nous allons, dans les paragraphes qui suivent, analyser nos résultats expérimentaux en distinguant les expériences de diffusion Raman du premier et du second ordre.

II - DIFFUSION RAMAN DU PREMIER ORDRE

Les renseignements obtenus par diffusion Raman du premier ordre, dans les cristaux parfaits, sont relatifs aux phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ comme le prescrit la règle de sélection relative au pseudo-moment dans ce type de processus.

Dans les cristaux imparfaits, la limitation dans le temps et dans l'espace des trains d'onde de vibration du cristal exclut l'existence d'un pseudo-moment parfaitement défini ; même si cette notion était maintenue, la règle de sélection précédemment invoquée serait relaxée par suite de la destruction par le désordre de l'invariance par translation. La diffusion Raman du premier ordre dans les alliages est donc susceptible de nous apporter des informations sur des modes situés en un point quelconque de la zone de Brillouin.

A - Alliages $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ (III-2)

Renucci et al. (III-3) ont fait une étude de ce système par spectroscopie Raman du premier ordre sur une série de 13 échantillons de concentration x en silicium uniformément répartie entre 0 et 1.

Les spectres obtenus présentent le même aspect, caractérisé par la présence de trois structures principales comme le montre la figure (III-2) relative à l'échantillon $\text{Ge}_{0,46}\text{Si}_{0,54}$. Ces structures sont notées Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si dans l'ordre des nombres d'onde croissants car elles sont attribuées aux vibrations de paires d'atomes voisins correspondants. Les fréquences des modes Ge-Ge et Si-Si tendent vers les fréquences des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ de symétrie $\Gamma_{25'}$ des constituants purs lorsque x tend respectivement vers 0 et 1. Le mode Ge-Si de l'alliage $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ est la version modifiée par le désordre du mode de vibration d'un alliage ordonné $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$.

A.1 - Expérience et résultats

Nous avons étudié l'influence de la pression sur les trois principales structures de sept des échantillons, de concentration $x = 0,00 - 0,16 - 0,22 - 0,54 - 0,77 - 0,91 - 1,00$.

Les échantillons étaient tous polycristallins, à l'exception de celui correspondant à $x = 0,22$.

Nous avons travaillé à température ambiante en utilisant comme raie excitatrice la raie 4880 Å d'un laser à argon ionisé (COHERENT RADIATION modèle 54).

La figure (III-3) met en évidence l'évolution en fonction de la pression du pic Si-Si dans l'échantillon $x = 0,54$. Nous avons représenté, pour ce même échantillon, la variation de fréquence des pics Ge-Ge et Si-Si en fonction de la pression appliquée sur la figure (III-4). La présence d'une raie Raman intense provenant de la fenêtre en saphir de la cellule et justement située dans le même domaine de fréquence nous interdisait d'observer l'évolution du pic Ge-Si. Le tracé des droites représentées sur la figure (III-4) a été obtenu à partir des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés. L'augmentation de fréquence avec la pression, que l'on peut constater pour les pics Ge-Ge et Si-Si de l'échantillon $x = 0,54$, caractérise les trois structures dans tous les échantillons où nous avons pu suivre leur évolution.

Pour calculer le paramètre de Grüneisen $\gamma = -\frac{B}{\omega} \frac{d\omega}{dp}$ des différents modes à partir de nos résultats expérimentaux, nous devons connaître B , l'inverse du coefficient de compressibilité, pour chaque échantillon. Dans le cas des cristaux à symétrie cubique, $B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$ où C_{11} et C_{12} sont les constantes élastiques d'ordre 2. Les valeurs de ces constantes n'étant pas déterminées expérimentalement pour les alliages, nous avons calculé B en fonction de x par

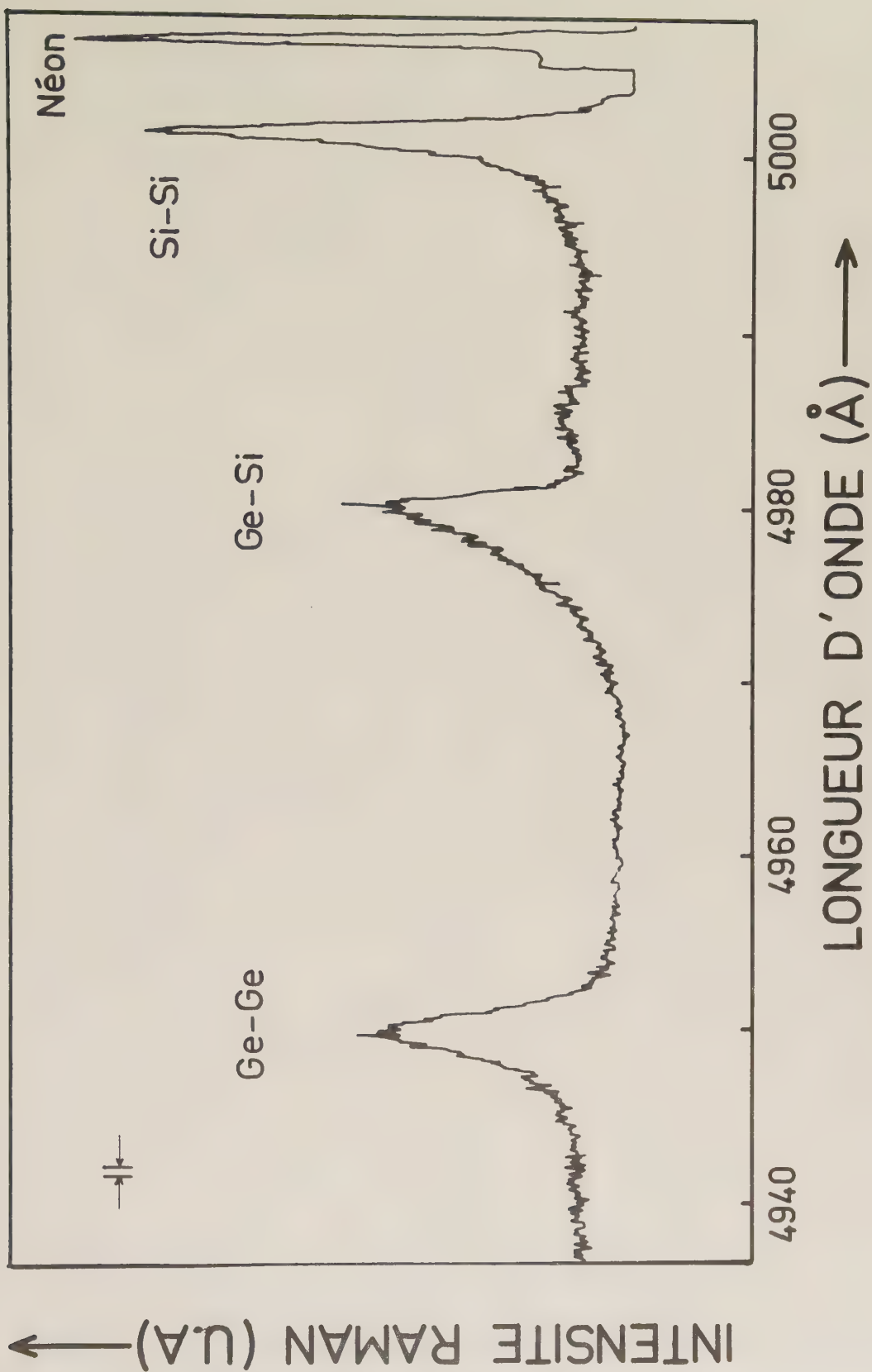


Fig. III-2

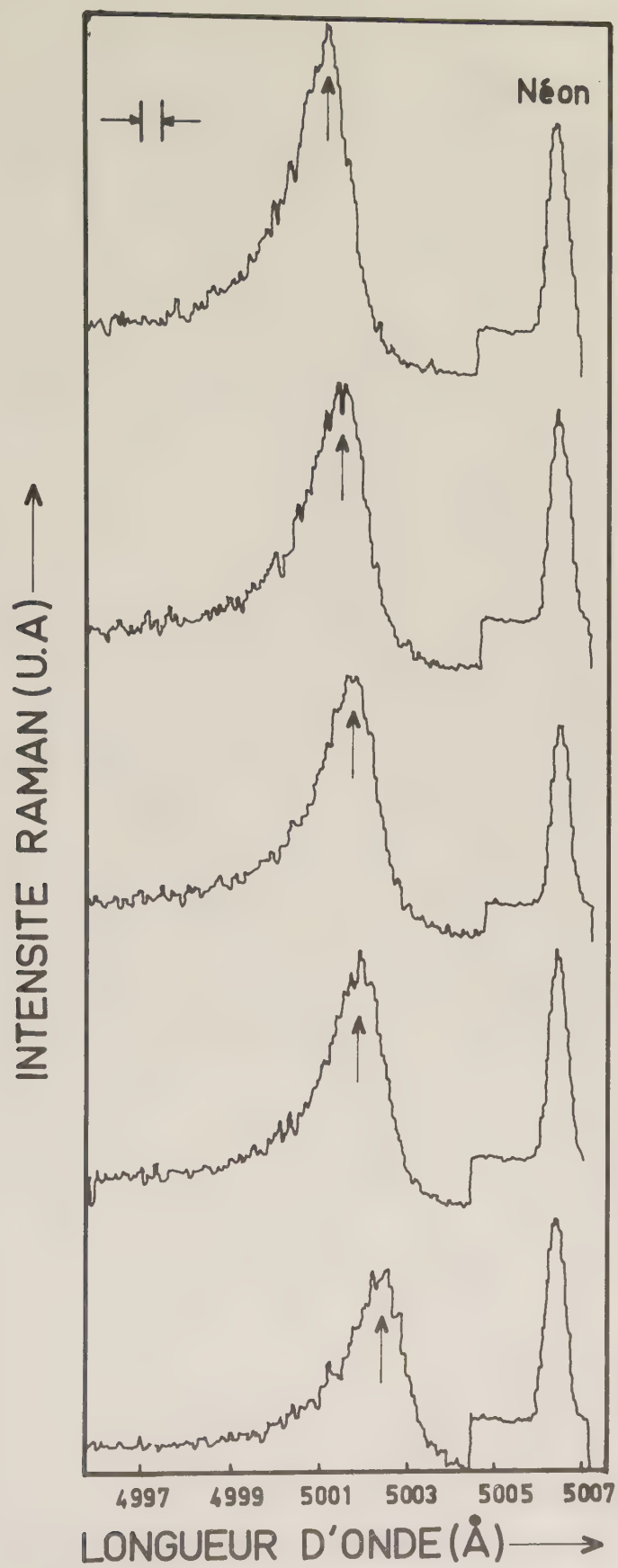
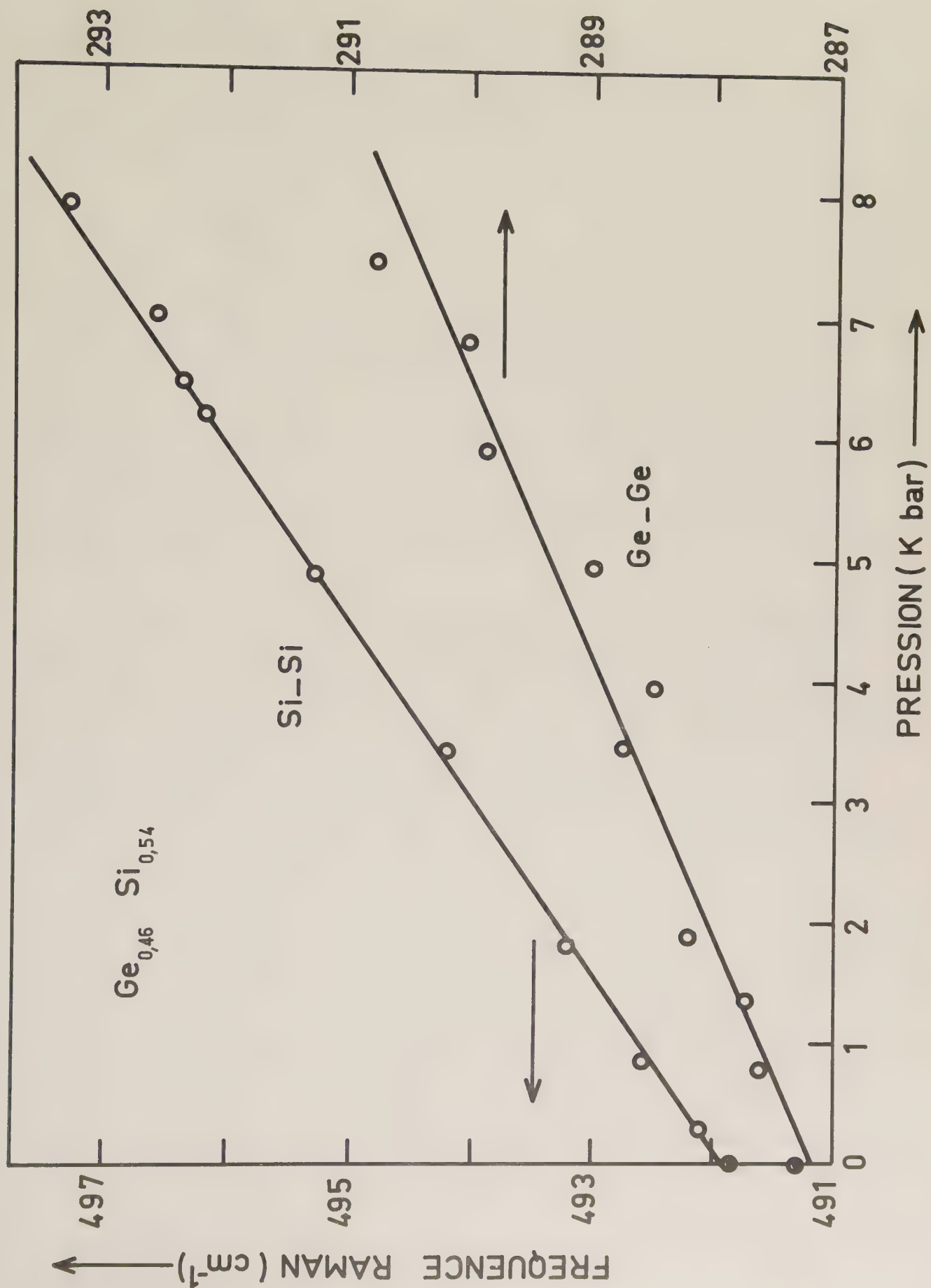


Fig. III-3

Fig. III-4



interpolation linéaire entre la valeur relative à Ge [$B(x=0) = 7,5 \cdot 10^{11}$ dynes/cm²] et celle relative à Si [$B(x=1) = 9,79 \cdot 10^{11}$ dynes/cm²] (III-4).

L'ensemble des résultats est présenté dans la table(III-1), où les cases vides sont relatives aux structures trop peu intenses pour donner lieu à des mesures précises.

A.2 - Discussion

Une constatation s'impose immédiatement au vu de la table(III-1): le paramètre de Grüneisen associé au mode de vibration des paires Ge-Si a une valeur supérieure à celles de chacun des constituants de l'alliage ($\gamma_{Si} = 1,02$ et $\gamma_{Ge} = 1,12$). Par ailleurs, les paramètres de Grüneisen γ_{Ge-Ge} et γ_{Si-Si} croissent à partir des valeurs des constituants purs pour atteindre respectivement les valeurs $\gamma_{Ge-Ge} = 1,31$ et $\gamma_{Si-Si} = 1,24$ dans l'échantillon $x = 0,54$. On doit attribuer à l'interpolation utilisée dans la détermination de B la stagnation de γ_{Ge-Ge} à une valeur légèrement inférieure à celle du constituant pur dans les alliages $x = 0,16$ et $x = 0,22$.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que les phonons responsables de la diffusion Raman dans les alliages $Ge_{1-x}Si_x$ sont essentiellement des phonons transverses optiques en bord de zone. En effet, si les phonons Raman actifs dans un cristal parfait sont les phonons du centre de zone, dans un processus de diffusion à un phonon, cette règle de sélection due à l'invariance du cristal parfait par les translations du réseau devient caduque dans les alliages à cause du désordre de configuration. Tous les phonons de la zone de Brillouin sont susceptibles de devenir Raman actifs, avec une probabilité d'autant plus grande qu'ils correspondent à une densité d'état maximale. Or dans le cas de Ge^(II-4, III-6) comme de Si^(II-4), le maximum de la densité d'état correspond aux phonons transverses optiques en bord de zone, où l'on constate une quasi-isotropie des courbes de dispersion. Par ailleurs, plusieurs auteurs^(II-4, 5, 13, 32) ont calculé les paramètres de Grüneisen de divers modes en différents points de la zone de Brillouin dans Ge et Si, dont les valeurs sont consignées dans les tables(III-2) et (III-3). On constate que les valeurs des paramètres de Grüneisen des phonons transverses optiques en bord de zone sont supérieures à celles des phonons optiques à $\vec{k} = \vec{0}$, au contraire de ce qui se passe pour les transverses et longitudinaux acoustiques, dont les paramètres de Grüneisen peuvent même être négatifs, comme l'ont confirmé

les travaux expérimentaux de Payne^(II-12), et de Renucci et al.^(III-8). Ce comportement différent des phonons optiques et acoustiques en bord de zone reflète d'ailleurs physiquement le contenu de la règle de somme suivante :

$$\sum_j \omega_j^2(\vec{k}) \gamma_j(\vec{k}) = C' \quad \text{éq. (III-1)}$$

déduite de la règle de Brout

$$\sum_j \omega_j^2(\vec{k}) = C \quad \text{éq. (III-2)}$$

Dans les deux équations précédentes, la sommation s'effectue sur l'indice j de branche, pour un vecteur $\vec{k}$ donné, $\gamma_j(\vec{k})$ représentant le paramètre de Grüneisen du mode $(j, \vec{k})$. Les constantes C et C' sont indépendantes du vecteur d'onde $\vec{k}$ envisagé.

L'accroissement $\Delta\gamma = 0,2$ observé pour l'échantillon $x = 0,54$ par rapport aux constituants purs (voir table III-1) présente un bon accord avec les valeurs calculées des écarts des paramètres de Grüneisen des phonons optiques en bord de zone par rapport à ceux des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ ($\Delta\gamma = 0,2$ pour $TO(L)$, $\Delta\gamma = 0,4$ pour $TO(X)$). Compte tenu de ce résultat et de la présence, dans la densité d'états de Ge ^(II-4, III-6) et de Si ^(II-4), d'un pic très accentué correspondant aux transverses optiques situés au point L de la zone de Brillouin, nous attribuons à ces mêmes phonons la diffusion Raman dans les alliages $Ge_{1-x}Si_x$. La valeur du paramètre de Grüneisen correspondant $\gamma_{TO(L)} \simeq 1,2$, expérimentalement mesurée par spectroscopie Raman grâce à la technique de l'alliage, injectée dans le membre de gauche de (III-1) avec les valeurs calculées des paramètres des autres phonons L , a le mérite de satisfaire la règle de somme. Ce n'est pas le cas des valeurs expérimentales mesurées par Payne^(II-12) parmi lesquelles $\gamma_{TO(L)} = 0,9$ semble trop faible.

En conclusion, nos résultats montrent que, pour les alliages $Ge_{1-x}Si_x$ situés au milieu du domaine de concentration, les phonons Raman actifs sont ceux situés en bord de zone et pour lesquels la densité d'états est maximale. Des expériences menées par spectroscopie Raman sur des semiconducteurs amorphes^(III-9, 10), quoique le désordre conduisant à l'abandon de la règle de sélection sur les vecteurs d'onde γ soit de nature différente (désordre spatial et non plus de configuration), aboutissent d'ailleurs à ces mêmes conclusions.

X	Ge-Ge	Ge-Si	Si-Si
0,00	$1,12 \pm 0,02^{(a)}$		
0,16	$1,06 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,04$	
0,22	$1,03 \pm 0,04$	$1,21 \pm 0,05$	
0,54	$1,3 \pm 0,1$		$1,24 \pm 0,02$
0,77			$1,10 \pm 0,02$
0,91			$1,15 \pm 0,02$
1,00			$1,02 \pm 0,02^{(a)}$

(a) Référence (III-5)

Table III-1 : Valeurs des paramètres de Grüneisen dans les alliages
 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

		Γ	L		X	
	$\omega^{(a)}$	γ	$\omega^{(a)}$	γ	$\omega^{(a)}$	γ
TO	300	1,29(b) 1,24(c) 1,13(d)	280	1,29(b) 1,42(c) 1,27(d) 0,9 (f)	275	1,29(b) 1,6 (c) 1,4 (d)
LO		1,10(e) 1,12(g)	247	1,29(b) 1,53(c) 1,32(d) 1,2 (f)	230	1,75(b) 1,0 (c) 0,87(d)
LA	0		215	1,14(b) 0,59(c) 0,55(d) 0,5 (f)		
TA			64,5	-0,2 (b) -0,29(c) -0,11(d) -0,4 (f)	82	-0,38(b) -0,36(c) -0,22(d)

- (a) Référence (III-7)
- (b) Référence (II-13) (calculé)
- (c) Référence (II-4) (calculé)
- (d) Référence (II-5) (calculé)
- (e) Référence (II-32) (calculé)
- (f) Référence (II-12) (mesuré)
- (g) Référence (III-5) (mesuré)

Table III-2 : Valeurs expérimentales et calculées du paramètre de Grüneisen dans le Germanium, en différents points de la zone de Brillouin. Les fréquences des phonons, données en cm^{-1} , sont celles mesurées à 300 K.

	Γ		L		X	
	$\omega^{(a)}$	γ	$\omega^{(a)}$	γ	$\omega^{(a)}$	γ
TO	518	1,06 ^(b)	490	1,18 ^(b)	464	1,3 ^(b)
LO		1,06 ^(c) 1,02 ^(d)	420	1,21 ^(b)	411	0,7 ^(b)
LA	0		379	0,46 ^(b)		
TA			114	-0,25 ^(b)	150	-0,6 ^(b) -1,3 ^(e)

(a) Référence (III-53)

(b) Référence (II-5) (calculé)

(c) Référence (II-32) (calculé)

(d) Référence (III-5) (mesuré)

(e) Présent travail (mesuré)

Table III-3 : Valeurs expérimentales et calculées du paramètre de Grüneisen dans le Silicium, en différents points de la zone de Brillouin. Les fréquences des phonons, données en cm^{-1} , sont celles mesurées à 296 K.

B. - Selenium et Tellure^(III-11)

Comme nous l'avons déjà signalé (Chapitre II, § III-3), Mitra et al.^(II-27) ont mis en évidence un paramètre de Grüneisen négatif pour le mode basse fréquence de symétrie E_2 dans des matériaux de type wurtzite (CdS et ZnO), qui a été interprété grâce à la relation existant entre structures wurtzite et zincblende : le mode basse fréquence de symétrie E_2 du centre de zone dans les cristaux du type wurtzite correspond au mode transverse acoustique situé au point L de la zone de Brillouin des cristaux du type zincblende. Or dans ceux-ci, les phonons transverses acoustiques en bord de zone présentent en général des paramètres de Grüneisen négatifs.

On peut, de façon analogue, relier à une structure cubique simple Se et Te sous leur forme trigonale. Leurs courbes de dispersion dans la direction ΓZ sont bien reproduites^(III-12) si l'on considère que leur structure, qui contient trois atomes par maille primitive, dérive de celle d'un cubique simple à un atome par maille primitive auquel serait appliqué une légère distorsion suivant la direction (111)^(III-13). L'axe ternaire du cube devient alors l'axe trigonal. Selon cette image, les modes optiques à $\vec{k} = \vec{0}$ de Se et Te correspondent aux modes acoustiques du cubique simple situés aux 2/3 de la zone de Brillouin dans la direction (111), à partir du centre Γ . La figure (III-5) matérialise ces considérations. La partie (a) schématise les courbes de dispersion du cubique simple dans la direction (111). La zone de Brillouin de Se et Te étant trois fois plus petite, on ramène dans (1) les parties (2) et (3) de la zone de Brillouin du cubique simple par des translations correspondant à des vecteurs du réseau réciproque. On obtient ainsi l'allure des courbes de dispersion (b) et (c).

Il n'est donc pas déraisonnable de penser que certains des phonons du centre de zone dans Se et Te puissent voir leur fréquence décroître lorsqu'augmente la pression hydrostatique appliquée, d'autant que Te présente à basse température un coefficient d'expansion thermique négatif^(III-14-15). Ce sont ces considérations qui ont motivé notre étude.

B.1 - Structure cristalline et modes normaux de vibration

a) Structure

Se et Te, éléments de la colonne VI de la table périodique de Mendéléieff, sont des semiconducteurs. Nous avons restreint notre étude aux cristaux appartenant au système trigonal. Le réseau de Bravais correspondant est le réseau hexagonal,

la cellule primitive contient trois atomes. Ces atomes forment des chaînes hélicoïdales situées aux sommets et au centre d'un hexagone inscrit dans un cercle de rayon a . L'axe des hélices correspond à l'axe trigonal, leur rayon est r et leur pas c . Les deux plus proches voisins d'un atome donné et qui lui sont distants de r_0 appartiennent à la même chaîne que lui.

Nous avons représenté cette structure sur la figure (III-6) et consigné dans la table (III-4) les valeurs des paramètres cristallins.

b) Modes normaux de vibration

Le cristal appartient au groupe d'espace D_3^4 (ou D_3^6 , selon le sens de rotation adopté autour de l'axe hélicoïdal) associé au groupe ponctuel D_3 . Les modes normaux de vibrations à $\vec{k} = \vec{0}$ ont été étudiés par Caldwell et Fan^(III-16), et Hulin^(III-17). La figure (III-7) résume ces résultats et donne une représentation schématique des mouvements atomiques associés à ces modes.

L'absence de centre de symétrie permet à certains modes d'être à la fois Raman et infra-rouge actifs. Ainsi, sur un total de 6 modes optiques, 5 sont Raman actifs, et 5 I.R. actifs.

(i) Les deux modes de symétrie E , doublement dégénérés, sont à la fois Raman et I.R. actifs (nous désignerons par E' le mode basse fréquence et par E'' le mode haute fréquence). Ces modes correspondent à des combinaisons de deux types d'oscillations ((b) et (c), fig. III-7), elles-mêmes doublement dégénérées. Le mode E' est dominé^(III-18) par les oscillations du type (c) (shearing mode), le mode E'' par celles du type (b) (stretching mode).

(ii) Le mode de symétrie A_2 , non dégénéré, est uniquement I.R. actif. Il correspond aux oscillations du type (a) (twist mode).

(iii) Le mode de symétrie A_1 , non dégénéré, n'est que Raman actif. Les mouvements atomiques qui lui sont associés sont du type (d) (breathing mode).

Toujours sur la figure (III-7), nous avons indiqué les nombres d'onde de ces différents modes. Ils représentent une moyenne des valeurs trouvées dans la littérature^(III-19-22). On notera que la séquence des nombres d'onde croissants, qui est A_2, E', E'', A_1 pour Se, et A_2, E', A_1, E'' pour Te, présente une inversion des modes E'' et A_1 entre les deux éléments.

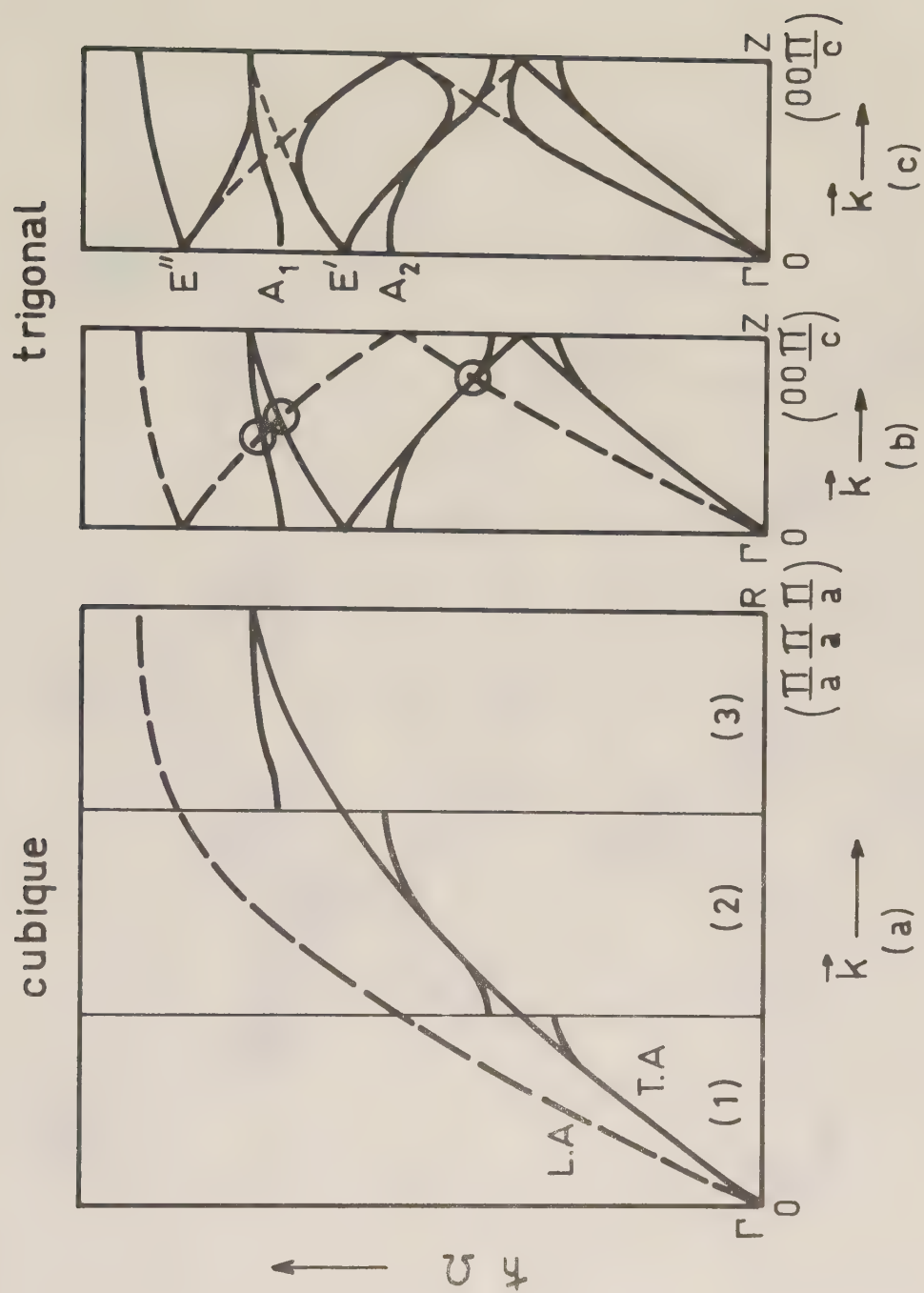


Fig. III-5

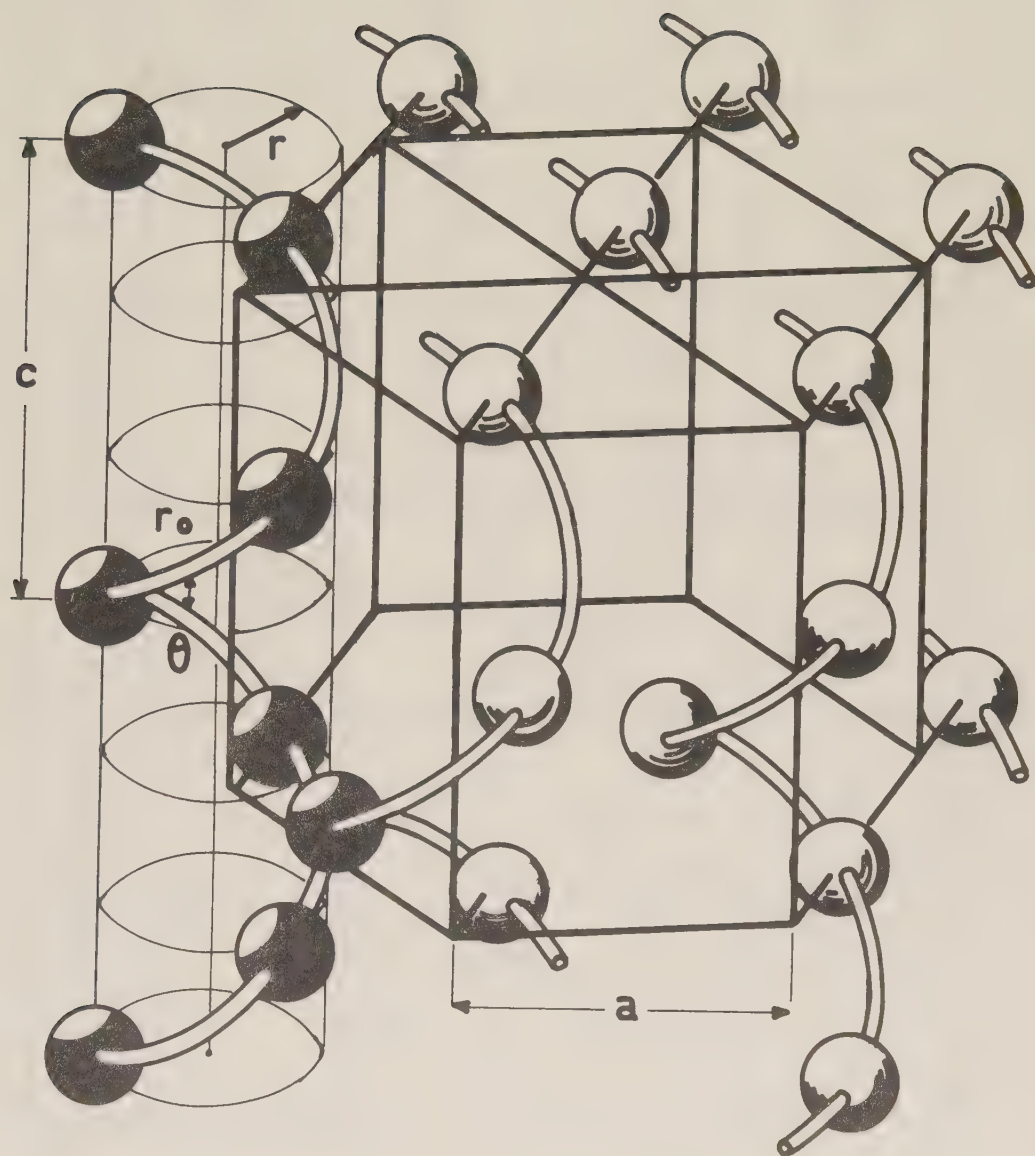


Fig.III- 6

TYPE D'OSCILLATION	SYMETRIE	ACTIVITE	S_e (cm^{-1})	T_e (cm^{-1})
(a)	A_2	I.R	102	88
(b)	E	I.R, R	142	93
(c)		I.R, R	231	142
(d)	A_1	R	237	122

Fig. III-7

	Se	Te
Hauteur de la cellule hexagonale c	4,95	5,95
Distance entre chaînes a	4,34	4,47
Rayon des chaînes r	0,941	1,197
Distance entre premiers voisins r _o	2,32	2,86
Angle de valence θ	103,1°	102,6°
a/c	0,88	0,75
a/r _o	1,87	1,56
c/r _o	2,13	2,08
Rayon des atomes	1,14	1,32

Table III-4 : Paramètres caractéristiques de Se et Te sous leur forme trigonale à 295 K

(Les valeurs numériques sont extraites de la réf. (III-10) p. 14 ; les longueurs sont exprimées en Å).

Nous présentons dans le paragraphe suivant les résultats obtenus sur l'évolution en fonction de la pression des trois modes Raman actifs A_1 , E' et E'' dans Se et Te.

B.2 - Expériences et Résultats

L'échantillon de Se se présentait sous forme d'aiguille, dont la croissance avait été obtenue à partir de la vapeur. L'échantillon de Te a été taillé dans un monocristal et soumis à une attaque chimique en le plongeant entre 3 et 5 minutes dans une solution contenant 50 g de CrO_3 , 133 g de H_2O et 67 g d' HCl concentré. Cette attaque était suivie d'un rinçage dans une solution à volumes égaux de H_2O et HCl , puis dans l'eau distillée.

Dans les deux cas, l'orientation des cristaux correspondait à une surface irradiée ($10\bar{1}0$).

Pour approcher le plus possible des conditions de résonance dans ces deux matériaux (III-23), nous avons utilisé comme raies excitatrices la raie 7525 Å d'un laser à Krypton ionisé (SPECTRA PHYSICS modèle 164) pour Se et la raie 6471 Å de ce même laser pour Te.

La variation de fréquence des modes A_1 , E' et E'' en fonction de la pression dans Se et Te est représentée sur les figures (III-8) et (III-9). Les droites tracées sur ces figures l'ont été à partir des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés.

On peut résumer ainsi les résultats de nos mesures :

(i) Pour tous les modes envisagés, la fréquence décroît linéairement lorsque la pression augmente. Nous donnons dans la table (III-5) les valeurs expérimentales des coefficients $\alpha_j = \left(\frac{d\omega_j}{dp} \right)_T$ tous négatifs.

(ii) Ces coefficients de pression diffèrent d'un mode à l'autre dans chacun des matériaux, et d'un matériau à l'autre.

(iii) Les coefficients de pression du mode E' sont nettement inférieurs à ceux des modes A_1 et E'' qui sont eux du même ordre de grandeur. Pour chacun des matériaux, on a :

$$|\alpha(A_1)| > |\alpha(E'')| \gg |\alpha(E')|$$

On doit noter le fait expérimental suivant : à cause de la valeur élevée du module du coefficient de pression relatif au mode A_1 dans Se, le nombre d'onde de ce mode devient inférieur à celui du mode E'' lorsqu'on augmente la pression appliquée. On retrouve donc, aux pressions élevées, la même séquence $E' A_1 E''$ des nombres d'onde en ordre croissant pour Se et Te. Cette constatation expérimentale suggère que l'on puisse obtenir les variations des fréquences avec la pression dans Te à partir de celles dans Se par application d'une pression hydrostatique sur ce dernier matériau.

B.3 - Interprétation des résultats

Nous allons tenter de retrouver, à partir d'un modèle théorique, les variations en fonction de la pression des fréquences des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ dans Se et Te. Quelque soit le modèle adopté, il permet d'accéder aux valeurs de ces fréquences en l'absence de pression appliquée. Elles dépendent des paramètres cristallins et d'un certain nombre de constantes de force qui interviennent dans le potentiel choisi pour décrire les interactions des ions dans le cristal. Nous devons donc connaître en particulier les variations avec la pression de ces constantes de force pour rendre compte de nos résultats expérimentaux sur la base d'une interprétation théorique. La conclusion du paragraphe précédent fournit la clé de ce problème.

a) Détermination de la variation des constantes de force avec la pression

Recherchons les causes de dissemblance des variations de fréquence des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ en fonction de la pression dans Se et Te parmi celles qui permettent d'interpréter le comportement différent des deux matériaux vis-à-vis de certaines propriétés physiques. Celui-ci s'explique si l'on compare les forces qui lient les atomes d'une même chaîne à celles qui s'exercent entre elles^(III-24).

Le rapport d'intensité de ces deux types de force n'est pas le même dans Se et Te. Tous les modèles proposés pour rendre compte des courbes de dispersion des phonons^(III-15, 17, 18, 25, 26) s'accordent à le reconnaître. Le comportement de Se s'apparente nettement à celui d'un cristal moléculaire avec forces intra-chaînes plus intenses que forces interchaînes, tandis que ces deux types de force coexistent avec la même intensité dans Te.

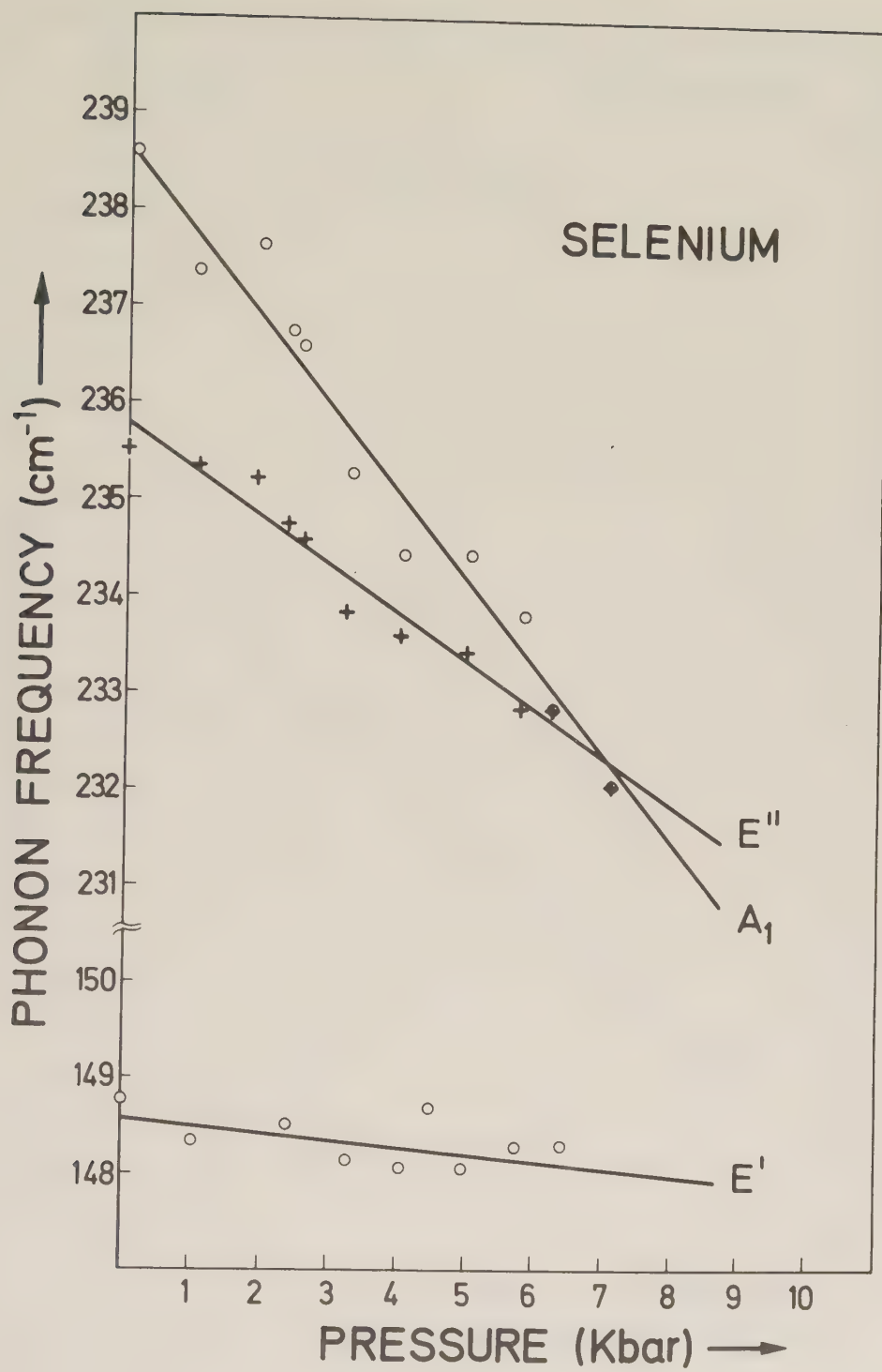


Fig.III-8

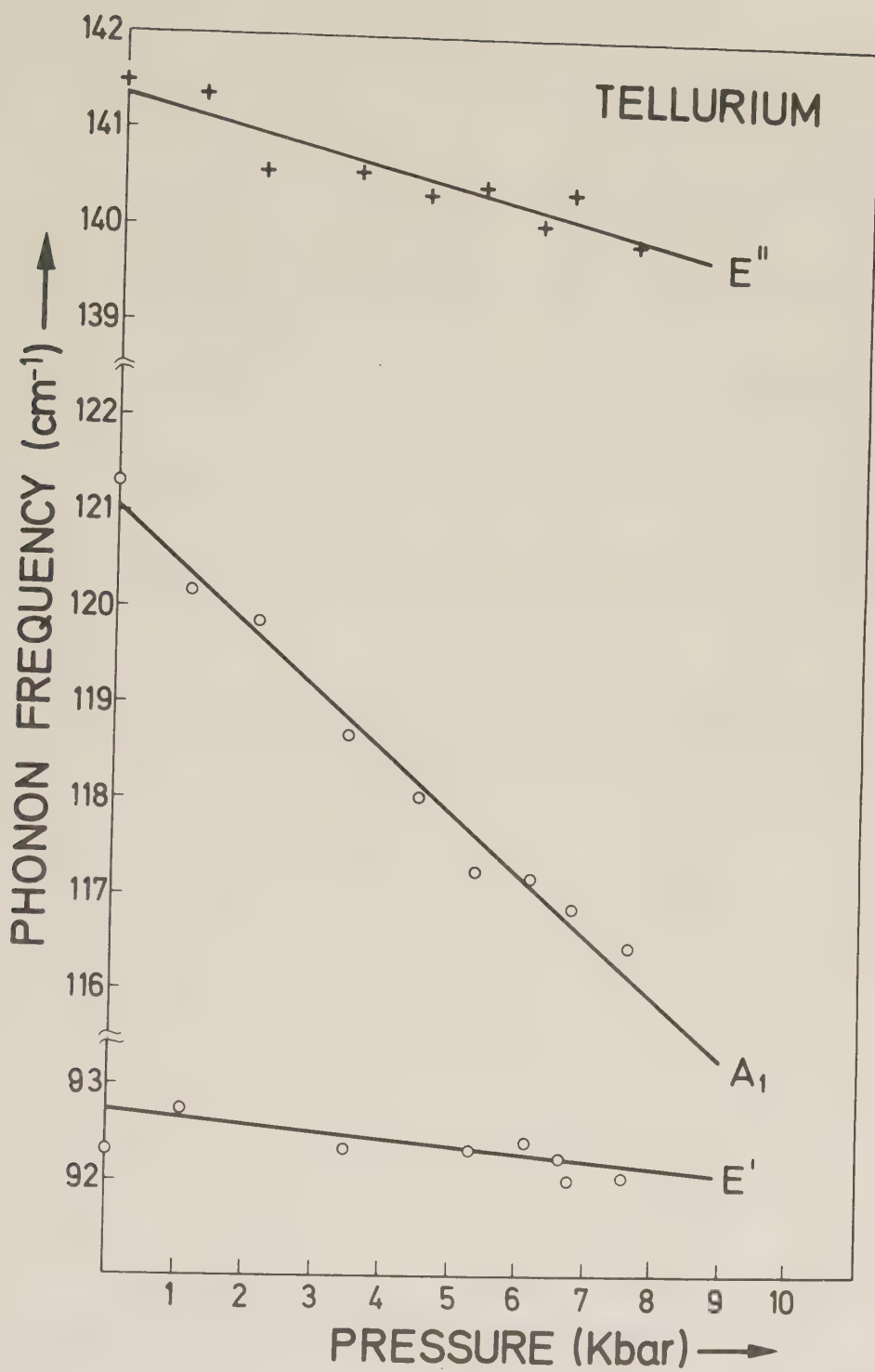


Fig. III-9

	Se		Te	
	exp.	cal.	exp.	cal.
A_1	-0,90	-0,59	-0,64	-0,75
E''	-0,49	-0,56	-0,19	-0,16
E'	-0,07	+0,05	-0,07	-0,51
A_2		+0,51		+0,22

Table (III-5) : Coefficients de pression (en $\text{cm}^{-1}/\text{Kbar}$) des fréquences des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ dans Se et Te

Les constantes élastiques des deux matériaux révèlent les mêmes différences (III-27). Les valeurs des constantes C_{33} et C_{13} , qui dépendent essentiellement des forces intrachaines, sont du même ordre de grandeur dans Se et Te, tandis que celles des constantes C_{11} , C_{12} , C_{44} et $|C_{14}|$, fonctions des forces interchaines, sont deux fois plus grandes dans Te que dans Se.

L'analyse des paramètres cristallins donnés dans la table (III-4) conduit à des conclusions analogues. Le rapport de la distance interchaîne a à r_0 , distance entre premiers voisins sur une même chaîne, plus élevé dans Se, prouve une liaison moins forte des chaînes entre elles dans ce matériau. $\frac{a}{r_0}$ apparaît donc comme un paramètre susceptible de rendre compte du rapport d'intensité entre forces inter- et intrachaines dans Se et Te. Bien que les valeurs intrinsèques de a , c , et r_0 soient plus élevées dans Te à cause de la taille supérieure des atomes, ces valeurs rapportées à r_0 s'avèrent supérieures dans Se (Table (III-4)).

A la lumière des remarques précédentes, nous allons analyser les variations des carrés de fréquences en fonction de $\frac{a}{r_0}$, celles-ci devant être normalisées de façon à tenir en compte les masses atomiques différentes des éléments à l'étude.

Il s'agit donc de connaître les variations avec la pression de a et r_0 . L'application d'une contrainte macroscopique n'apporte aucune information sur le paramètre interne r_0 (ou θ). Si l'on suppose négligeables les variations d'angle avec la pression (cela n'apparaît pas comme une hypothèse irrecevable puisque les valeurs de θ sont comparables dans Se et Te), les variations de r_0 avec la pression s'expriment en fonction de celles de c . Le paramètre $\frac{a}{r_0}$ peut donc être avantageusement remplacé par $\frac{a}{c}$.

Des mesures aux rayons X des paramètres cristallins des deux matériaux pour diverses valeurs de la pression hydrostatique appliquée (III-28,29) révèlent que si a décroît, c croît très légèrement lorsque la pression augmente. En d'autres termes, l'application d'une pression hydrostatique rapproche les chaînes d'atomes les unes des autres en diminuant le rapport $\frac{a}{c}$, effet produit aussi par le passage de Se à Te (Table (III-4)). Nous devons donc retenir l'éventualité d'un passage des constantes de force de Se à celles de Te ou vice-versa par simple variation de $\frac{a}{c}$.

Nous avons exploité cette intuition en représentant sur la figure (III-10) les carrés des fréquences des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ dans Se et Te, pondérées par les masses atomiques comme nous l'avons précisé plus haut, en fonction du paramètre $\frac{a}{c}$ calculé à pression nulle (plus exactement sous la pression atmosphérique) et pour la pression maximale atteinte dans nos expériences.

Les valeurs de $\frac{a}{c}$ pour Te aux deux valeurs de la pression 0 et 7 Kbars sont extraites des résultats de travaux de Jamieson et Mc Whan^(III-28) sur ce matériau, effectués entre 0 et 40 Kbars. Pour Se, Mc Cann et Cartz^(III-29) donnent uniquement la valeur des paramètres a et c à 0 et 140 Kbars. La variation moyenne par Kbar du rapport $\frac{a}{c}$ étant la même dans les deux matériaux ($0,001235 \text{ Kbar}^{-1}$ dans Se, $0,00119 \text{ Kbar}^{-1}$ dans Te), nous avons étendu à Se la variation linéaire à 1 % près de $\frac{a}{c}$ en fonction de la pression observé dans Te entre 0 et 7 Kbars.

L'examen de la figure (III-10) révèle que les points représentant les carrés des fréquences des modes de même symétrie dans Se et Te en fonction du paramètre $\frac{a}{c}$ se situent à une bonne approximation sur des droites. Comme nous l'avons précisé, les variations de $\frac{a}{c}$ avec la pression étant linéaire, ce résultat suggère une variation linéaire des constantes de force de chaque mode en fonction de la pression. Pour l'estimer quantitativement, il suffit de connaître les valeurs des constantes de force dans Se et Te à pression nulle.

b) Calcul des constantes de force et des fréquences des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ à pression nulle

De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte des courbes de dispersion dans Se et Te^(III-15, 17, 18, 25, 26). La détermination des constantes de force se fait dans tous ces modèles à partir des valeurs mesurées des constantes élastiques et (ou) des fréquences des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$.

Nous avons adopté pour traiter Se un modèle élaboré par Nakayama et Odajima^(III-26), et pour Te un modèle analogue dû à Nakayama et al.^(III-25).

Rappelons les grandes lignes du modèle "de champ de forces de valence" (V.F.F) utilisé pour Se. Il ne tient compte que des actions à courte portée, et semble particulièrement bien adapté lorsque les forces d'interaction entre atomes sont essentiellement du type covalent, comme dans Se. Ce genre de modèle présente

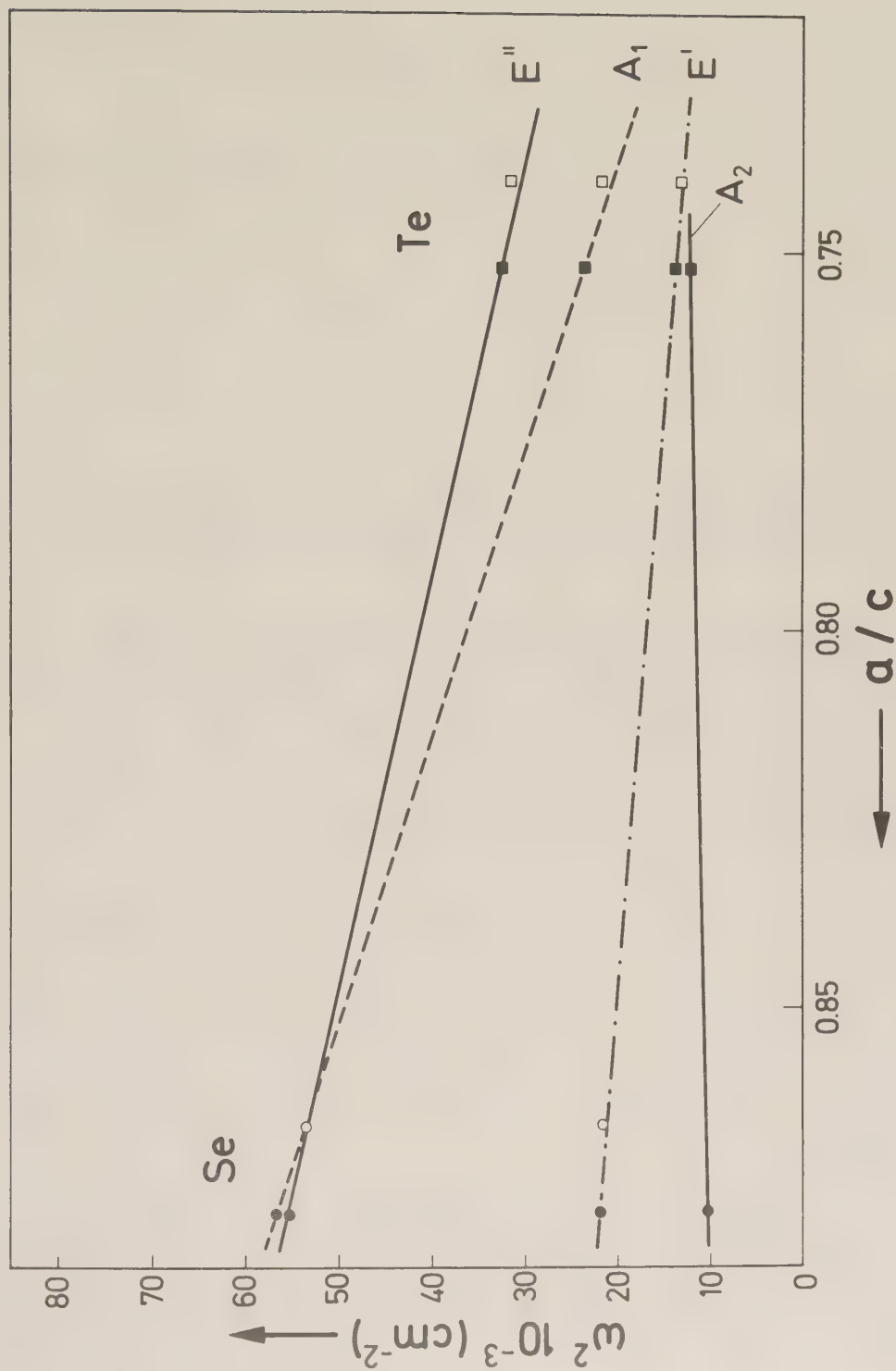


Fig. III-10

l'avantage d'exprimer l'énergie potentielle en termes de quantités qui sont automatiquement invariantes par translation ou rotation, évitant ainsi pour la suite de sérieuses erreurs.

L'énergie élastique du cristal est écrite sous la forme

$$\begin{aligned} \Delta v = & \frac{1}{2} \sum_i K_r (\Delta r_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_i K_\theta (r_i^0 \Delta \theta_i)^2 + \sum_i K_{rr'} (\Delta r_i \Delta r_{i+1}) \\ & + \sum_{ii'} K_{r\theta} (\Delta r_i r_i^0 \Delta \theta_{i'}) + \frac{1}{2} \sum_j K_R (\Delta R_j)^2 \quad \text{où } i' = i \text{ ou } i + 1 \end{aligned}$$

éq. (III-3)

Elle s'exprime en terme de différentes coordonnées internes, dont nous allons préciser la signification physique et qui sont représentées sur la figure (III-11).

- r_i^0 est la distance à l'équilibre entre plus proches voisins
- Δr_i la variation de longueur de la ième liaison
- $\Delta \theta_i$ la variation d'angle entre les liaisons i et i + 1
- ΔR_j la variation de distance entre plus proches voisins appartenant à deux chaînes adjacentes.

Ce modèle introduit 5 constantes K_r , K_θ , $K_{rr'}$, $K_{r\theta}$ et K_R . K_r représente l'interaction entre plus proches voisins sur une même chaîne ; K_θ rend compte de la variation d'angle θ entre les liaisons i et i + 1 due à l'interaction entre les deux plus proches voisins d'un atome donné ; K_R est relative à l'interaction entre chaînes ; la signification de $K_{rr'}$ et $K_{r\theta}$ apparaît beaucoup moins physique.

Pour déterminer les cinq paramètres, Nakayama et Odajima^(III-26) calculent en fonction de ces quantités les constantes élastiques suivantes, ainsi que certaines de leurs combinaisons : C_{33} , $C_{11} + C_{12}$, C_{13} , $C_{11} - C_{12}$, C_{44} et $|C_{14}|$, toutes grandeurs directement mesurables. Les valeurs trouvées pour les 5 constantes de force à partir des 6 données expérimentales, par une méthode des moindres carrés, sont consignées dans la table (III-6). Elles donnent des constantes élastiques calculées en bon

accord avec l'expérience.

En ce qui concerne Te le modèle de Nakayama et al. (III-25), antérieur à celui proposé pour Se, ne fait intervenir que les quatre constantes de force K_r , K_θ , $K_{rr'}$, et K_R , qui sont déterminées comme précédemment et dont les valeurs numériques figurent dans la table (III-6).

Il était important pour notre propos d'introduire $K_{r\theta}$ dans le modèle de Te. Nous avons pu le faire, en portant dans l'expression des fréquences optiques des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ en fonction des cinq constantes de force obtenue par Nakayama et Odajima (III-26) dans leur modèle de Se, les valeurs expérimentales de ces fréquences dans Te.

La diagonalisation de la matrice dynamique à $\vec{k} = \vec{0}$ donne, pour les modes non dégénérés A_1 et A_2

$$\omega^2(A_1) = \frac{12 \eta^2 K_r}{r_o^2} + \frac{12 \eta^2 (1-2Co)^2 K_\theta}{r_o^2 S_o^2} + \frac{24 \eta^2 K_{rr'}}{r_o^2} - \frac{48 \eta^2 (1-2Co) K_{r\theta}}{r_o^2 S_o} + \frac{6 (\sqrt{3}\xi - 2\eta)^2 K_R}{R_o^2}$$

$$\omega^2(A_2) = \frac{6\xi^2 K_R}{R_o^2} \quad \text{éq. (III-4)}$$

éq. (III-5)

et pour les modes dégénérés E' et E'' , des carrés de fréquence racines de l'équation caractéristique du déterminant

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - C & E \\ E & \omega^2 - D \end{vmatrix} = 0$$

où

$$C = \frac{3\zeta^2 K_r}{r_o^2} + \frac{3\zeta^2 (1+Co)^2 K_\theta}{r_o^2 S_o^2} - \frac{3\zeta^2 K_{rr'}}{r_o^2} + \frac{6\zeta^2 (1+Co) K_{r\theta}}{r_o^2 S_o} + \frac{6\zeta^2 K_R}{R_o^2} \quad \text{éq. (III-6)}$$

$$D = \frac{6\eta^2 K_r}{r_o^2} + \frac{3}{2} \frac{(2\eta^2 + \zeta^2)^2 (1+Co)^2 K_\theta}{\eta^2 r_o^2 S_o^2} - \frac{6\eta^2 K_{rr'}}{r_o^2} + \frac{12\eta^2 (Co-2) K_{r\theta}}{r_o^2 S_o} + \frac{12(\xi^2 + \eta^2 - \sqrt{3}\xi\eta) K_R}{R_o^2}$$

éq. (III-7)

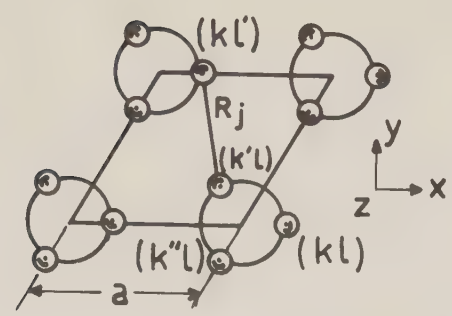
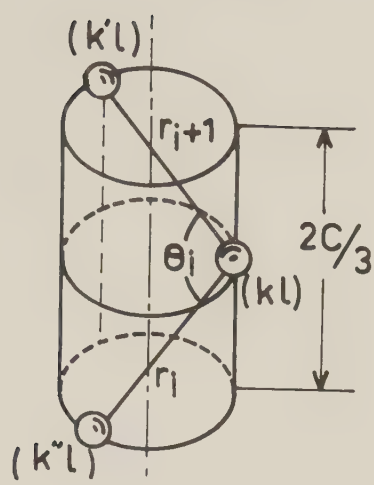


Fig. III-11

$$E = \frac{3\sqrt{2}\eta\zeta K_r}{r_o^2} - \frac{6\sqrt{2}\eta^3(2\eta^2 + \zeta^2)(1-2c_o)^2 K_\theta}{\zeta^3 r_o^2 s_o^2} - \frac{3\sqrt{2}\eta\zeta K_{rr}}{r_o^2} + \frac{3\sqrt{2}\eta\zeta(2c_o-1)K_{r\theta}}{r_o^2 s_o} - \frac{3\sqrt{2}(\sqrt{3}\xi - 2\eta)\zeta K_\theta}{R_o^2} \quad \text{éq. (III-8)}$$

Dans ces expressions, ξ , η et ζ sont donnés par $\xi = \frac{a}{2}$, $\eta = \frac{1}{2} \left[r_o^2 - \left(\frac{c}{3} \right)^2 \right]^{1/2}$ et $\zeta = \frac{c}{3}$ tandis que c_o et s_o dénotent respectivement $\cos \theta_o$ et $\sin \theta_o$.

La connaissance des cinq constantes de force de Se permet le calcul des fréquences des phonons optiques à $\vec{k} = \vec{o}$. L'accord avec l'expérience est bon, si on excepte le mode A_2 IR actif pour lequel les forces électrostatiques à longue portée, qui ne sont pas tenues en compte dans le présent modèle jouent un rôle prépondérant.

Nous avons utilisé l'équation donnant $\omega^2(A_1)$ pour déterminer dans Te la valeur de la constante $K_{r\theta}$, qui ne figure pas dans le modèle de Nakayama et al. (III-25). Nous avons adopté pour A_1 le nombre d'onde 122 cm^{-1} et pour K_r , K_R , K_θ et K_{rr} , les valeurs données par Nakayama et al. (III-25). Les valeurs numériques des cinq constantes de force de Te figurent dans la table (III-6). Elles nous ont permis, pour tester la validité de notre démarche, de calculer les nombres d'ondes des modes A_2 , E' et E'' à $\vec{k} = \vec{o}$ dans Te. Nous avons obtenu pour ceux-ci les valeurs $\nu_o(A_2) = 74 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_o(E') = 105 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_o(E'') = 141,5 \text{ cm}^{-1}$ en accord raisonnable avec les valeurs expérimentales de la figure (III-7). L'adjonction de la constante $K_{r\theta}$ est donc satisfaisante par rapport au modèle original de Nakayama et al. à quatre constantes de force, dans lequel le nombre d'onde calculé du mode A_1 (163 cm^{-1}) s'écarte par trop du nombre d'onde mesuré (122 cm^{-1}).

Une fois déterminées les cinq constantes de force dans Se et Te à pression nulle, nous sommes en mesure de calculer leur variation en fonction de la pression. Pour ce faire, nous devons évaluer la pression qu'il faut appliquer à Se pour que le paramètre caractéristique $\frac{a}{c}$ passe de sa valeur dans Se à sa valeur dans Te. Elle correspond à 110 Kbars, puisque les mesures aux rayons X (III-28) donnent une variation moyenne $\frac{\Delta(\frac{a}{c})}{\Delta p} = 0,00119 \text{ Kbar}^{-1}$. On trouvera dans la table (III-6) les

coefficients de pression $\frac{dK}{dp}$ des diverses constantes de force obtenus en divisant par 110 Kbars les différences des constantes de force analogues dans Se et Te.

On peut remarquer que K_r et K_θ décroissent, tandis que K_R , $K_{r\theta}$ et K_{rr} croissent lorsque la pression augmente. La dépendance en pression de K_r est nettement supérieure à celle des autres constantes de force, d'un facteur 5 environ. La décroissance de K_r et la croissance de K_R avec la pression sont en accord avec l'explication qualitative donnée par Gspan et al. (III-30) en termes d'orbitales s-p pour interpréter l'expansion thermique de Te.

c) Calcul de la variation des fréquences avec la pression appliquée

La variation de fréquences des phonons optiques à $\vec{k} = \vec{0}$ en fonction de la pression dans Se et Te se déduit des équations (III-4-8), connaissant les variations avec la pression des diverses constantes de force et des paramètres cristallins. Le programme ayant révélé une quasi-insensibilité des résultats aux variations des paramètres cristallins, nous n'avons finalement tenu compte que des variations des constantes de force. Ces calculs montrent que dans Se l'influence de la pression sur les phonons se manifeste essentiellement à travers K_r , tandis que toutes les constantes de force semblent intervenir à part égale dans Te. Dans les deux matériaux, la très forte dépendance en pression du mode A_1 , comparée à celle du mode E' , provient des contributions des différentes constantes de force aux variations de fréquences, toutes de même signes dans le premier cas, et de signe alterné dans le second.

Les valeurs calculées des coefficients de pression des différents modes dans Se et Te figurent, avec les valeurs expérimentales, dans la table (III-5). On constate un accord satisfaisant pour tous les modes Raman actifs dans les deux matériaux, si l'on excepte le mode E' dans Te : en effet, la forte dépendance en pression des modes A_1 et E'' est bien reproduite pour Se et Te, comme l'est la faible variation du mode E' dans Se. Par contre, on observe un écart important entre valeurs expérimentale et théorique du coefficient de pression du mode E' dans Te, encore que le signe en soit le même. On doit attribuer ce désaccord à la charge effective élevée associée à ce mode dans Te, avec comme conséquence une inadéquation du modèle de forces de valence, puisqu'il ne fait pas intervenir les forces électrostatiques à longue portée. Ces effets sont certainement moins importants dans Se, où les charges effectives ont des valeurs inférieures à celles de Te (III-19).

	K_r	K_θ	$K_{rr'}$	$K_{r\theta}$	K_R
Se	1,18 ^a	0,179 ^a	0,045 ^a	0,012 ^a	0,046 ^a
Te	0,707 ^b	0,110 ^b	0,131 ^b	0,113 ^c	0,164 ^b
$(\frac{dK}{dp})$ Se,Te	-0,0043 ^c	-0,0006 ^c	+0,0007 ^c	+0,0009 ^c	+0,0010 ^c

(a) Référence (III-26)

(b) Référence (III-25)

(c) Présent travail

Table (III-6) : Constantes de force (en 10^5 dynes/cm) et variations de ces constantes de force avec la pression (en 10^5 dynes/cm. Kbar) dans Se et Te.

K_R est la constante de force interchaînes. K_r , K_θ , $K_{rr'}$, $K_{r\theta}$ représentent des interactions intrachânes.

Nous avons obtenu par calcul un coefficient de pression positif pour le mode A_2 I.R. actif. Le carré de la fréquence de ce mode ne dépend en effet que de K_R , qui est une fonction croissante de la pression appliquée (Table III-5) ; ceci n'a rien de surprenant physiquement puisque, comme nous l'avons vu, l'application d'une pression tend à rapprocher les chaînes entre elles.

Pour mesurer ce coefficient de pression, nous avons tenté de rendre le mode A_2 Raman actif par trempes successives de l'échantillon dans l'azote liquide, sans succès.

B.4 - Conclusion

Nous avons mesuré la dépendance en fonction de la pression des fréquences des phonons Raman actifs à $\vec{k} = \vec{0}$ dans Se et Te. L'expérience montre que toutes ces fréquences décroissent linéairement en fonction de la pression dans les deux matériaux, et que d'autre part, l'application d'une pression hydrostatique évaluée à 110 Kbars amène les fréquences des phonons dans Se à coïncider avec celles des phonons dans Te à pression nulle. Nous avons pu, grâce à cette image, calculer la variation en fonction de la pression des fréquences des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ dans Se et Te, en utilisant un modèle proposé par Nakayama et Odajima. Les valeurs calculées des coefficients de pression des différents modes présentent un accord raisonnable avec les valeurs expérimentales.

C. Arsenic, Antimoine et Bismuth (III-31)

Les résultats encourageants obtenus pour Se et Te nous ont décidés à entreprendre une étude analogue sur As, Sb, Bi.

En effet, comme dans le cas de Se et Te, il est possible de relier leur structure à celle d'un cubique simple et de retrouver par cet artifice l'allure de leurs courbes de dispersion dans la direction de l'axe trigonal.

C.1 - Structure cristalline et courbes de dispersion des phonons

a) Structure

As, Sb et Bi sont des semimétaux du groupe V. Ils possèdent en commun la structure cristalline A_7 dite "Arsenic". La maille primitive est rhomboédrique et contient deux atomes. Nous l'avons représentée sur la figure (III-12), ainsi

que la maille unité hexagonale, qui pour sa part contient six atomes.

Nous donnons dans la table (III-7) les valeurs des paramètres de la maille rhomboédrique et de la distance d entre plus proches voisins.

La structure A_7 s'apparente à celle du cubique simple. On peut en effet l'obtenir à partir du cubique simple à un atome par maille en faisant subir à celui-ci deux déformations de faible amplitude, indépendantes, qui consistent :

(i) La première à étirer la maille cubique le long d'une diagonale. Cette déformation transforme le cube en un rhomboèdre, dont l'axe ternaire est la diagonale du cube.

(ii) La seconde à déplacer par rapport aux sommets du rhomboèdre et parallèlement à l'axe ternaire un atome sur deux.

La figure (III-13) schématise ces distorsions. Le déplacement interne, représenté par des flèches, fait éclater la structure en deux sous-réseaux notés A et B. Les premiers voisins des atomes A_0 et B_0 sont respectivement B_1, B_2, B_3 et A_1, A_2, A_3 . Les vecteurs de translation fondamentaux de la maille rhomboédrique sont $\overrightarrow{A_0A_1}$, $\overrightarrow{A_0A_2}$ et $\overrightarrow{A_0A_3}$. Le centre de symétrie n'est plus sur l'atome origine A_0 , mais au milieu du segment de droite joignant A_0 à B_0 .

Les distorsions que nous venons de décrire sont caractérisées par deux paramètres :

- l'angle α , qui reste inférieur à 60° , valeur correspondant au cubique simple

- le paramètre u , mesure du déplacement relatif des deux sous-réseaux. Sa valeur atteint la limite supérieure de $\frac{1}{4}$ dans le cubique simple. La plus petite distance entre atomes de l'axe ternaire est d'ailleurs $2u C_H$, C_H étant la hauteur de la maille hexagonale.

Ces distorsions confèrent à la structure A_7 un caractère lamellaire, dû à la disposition des atomes en couches doubles perpendiculaires à l'axe ternaire, d'épaisseur e_1 et espacées de e_2 . Les liaisons entre atomes d'une même couche double sont du type covalent. Quant aux forces s'exerçant entre atomes de différentes couches, leur nature n'est pas bien connue à ce jour ; la grande aptitude de ces matériaux au clivage suivant le plan perpendiculaire à l'axe ternaire traduit une intensité de ces forces moindre que celles des forces intracouches.

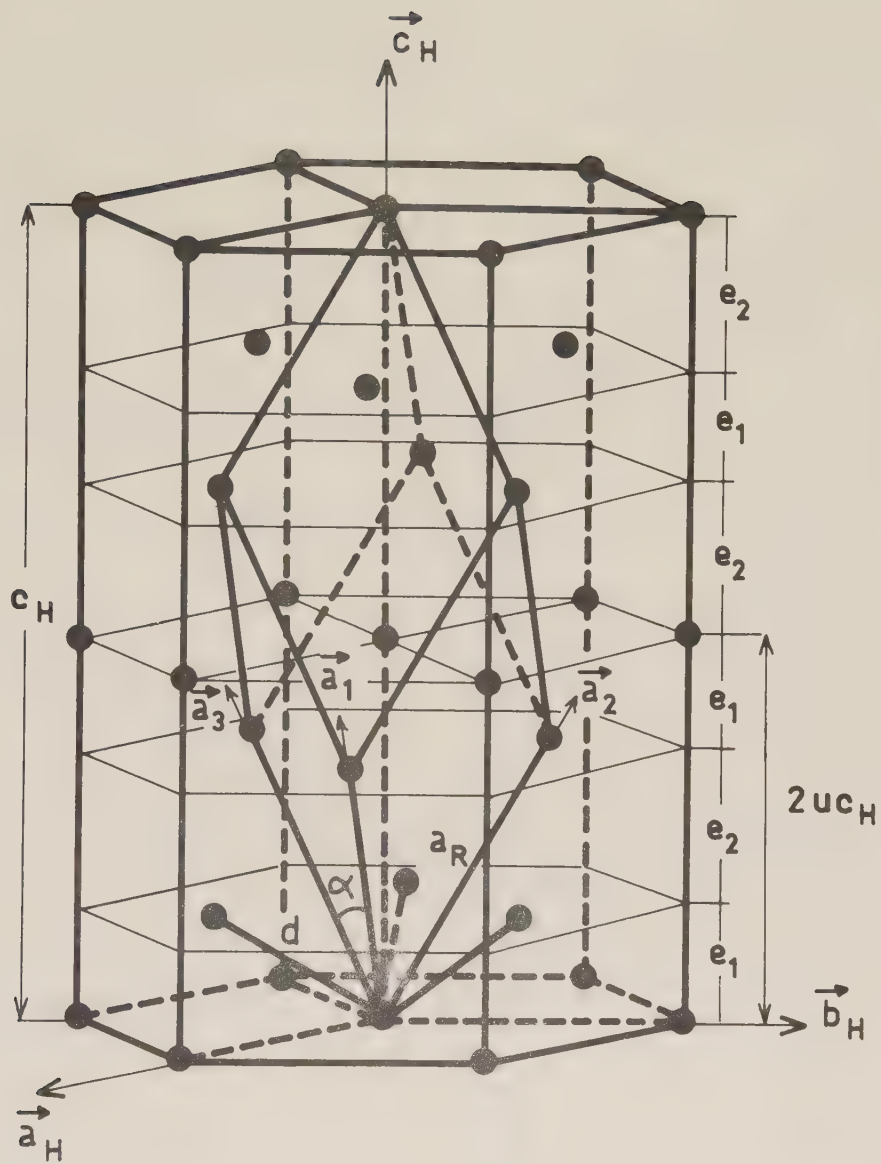


Fig.III-12

	As (a)	Sb (b)	Bi (c)
a_R	4,1318	4,5067	4,7459
α	54° 10'	57° 6,5'	57° 14,2'
ν	0,226	0,233	0,237
d	2,507	2,902	3,110

(a) Référence (III-42)

(b) Référence (III-43)

(c) Référence (III-44)

Table III-7 : Paramètres caractéristiques de As, Sb, Bi à température ordinaire. (Les longueurs sont exprimées en Å).

b) Courbes de dispersion

Comme nous venons de le voir, la structure A_7 à maille primitive rhomboédrique contenant deux atomes résulte de distorsions appliquées selon la direction (111) à une structure cristalline à maille primitive cubique ne contenant qu'un atome. Selon cette image, les modes optiques à $\vec{k} = \vec{0}$ de cette structure correspondent aux modes acoustiques du cubique simple situés au bord de la zone de Brillouin dans la direction (111). Nous avons concrétisé cette manière de voir sur la figure (III-14). La partie (a) représente schématiquement les courbes de dispersion d'un cubique simple dans la direction (111). On doit ramener dans (1) la partie (2) de la zone de Brillouin du cubique simple par des translations correspondant à des vecteurs du réseau réciproque, pour obtenir l'allure des courbes de dispersion de la structure A_7 (figure III-14 (b)).

Les cristaux As, Sb, Bi appartiennent au groupe d'espace D_{3d}^5 associé au groupe ponctuel D_{3d} . Les modes normaux de vibration à $\vec{k} = \vec{0}$, correspondant aux phonons optiques, présentent la symétrie A_{1g} et E_g , et sont tous deux exclusivement Raman actifs ; la présence d'un centre de symétrie leur interdit en effet d'être en même temps I.R actifs. Ils ont été analysés pour la première fois en spectroscopie Raman par Zitter^(III-32).

Nous avons étudié l'influence de la pression hydrostatique sur les fréquences de ces modes dans As, Sb et Bi. Puisque le mode doublement dégénéré E_g correspond au mode transverse acoustique en bord de zone du cubique simple, on peut s'attendre à trouver pour E_g un coefficient de pression négatif : on rencontre en effet très souvent un tel comportement pour les phonons transverses acoustiques en bord de zone dans les cubiques^(Chap. II. § III-3). Cette présomption se trouve renforcée par les valeurs négatives prises aux basses températures par les coefficients d'expansion thermique de As, Sb et Bi^(III-33-35).

C.2 - Expériences et résultats

Les échantillons étudiés étaient des monocristaux, obtenus par la méthode de Bridgman dans le cas de As, et celle Czochralski en ce qui concerne Sb et Bi^{*}. Les mesures ont été effectuées sur des surfaces de clivage perpendiculaires à l'axe ternaire. Celles-ci, parfaitement réfléchissantes, n'ont subi aucun traitement ultérieur. L'extrême stabilité des surfaces de Sb et Bi a pu être constatée par l'absence d'évolution des spectres Raman après de longues expositions à l'air.

* Nous tenons à remercier E. Schönherr qui s'est chargé de la fabrication de ces monocristaux.

Par contre, nous avons dû placer immédiatement après clivage, les échantillons de As dans un vide d'environ 10^{-6} torr pour éviter une oxydation superficielle.

Pour mener cette étude de pression sur les semimétaux du groupe V, nous avons utilisé la raie 5145 Å d'un laser à Argon ionisé (SPECTRA PHYSICS modèle 162) et un triple monochromateur SPEX. Nous n'avons pu suivre l'évolution avec la pression de la fréquence du mode E_g dans Bi à cause de la trop faible intensité du pic Raman correspondant, masqué par une queue Rayleigh très intense pour des nombres d'onde si petits ($\approx 75 \text{ cm}^{-1}$). En ce qui concerne le mode A_{1g} de Bi, les modes A_{1g} et E_g de Sb, dont les nombres d'onde sont inférieurs à 150 cm^{-1} , les raies obtenues apparaissaient noyées dans un spectre parasite dû aux raies Raman des molécules d'air.

Nous avons supprimé ce spectre parasite en plaçant les échantillons en atmosphère d'Hélium. Nous présentons sur la figure (III-15) un spectre typique relatif à Sb pour un échantillon placé dans l'air (a), puis dans une atmosphère d'Hélium (b).

La figure (III-16) montre l'évolution du spectre Raman dans As en fonction de la pression.

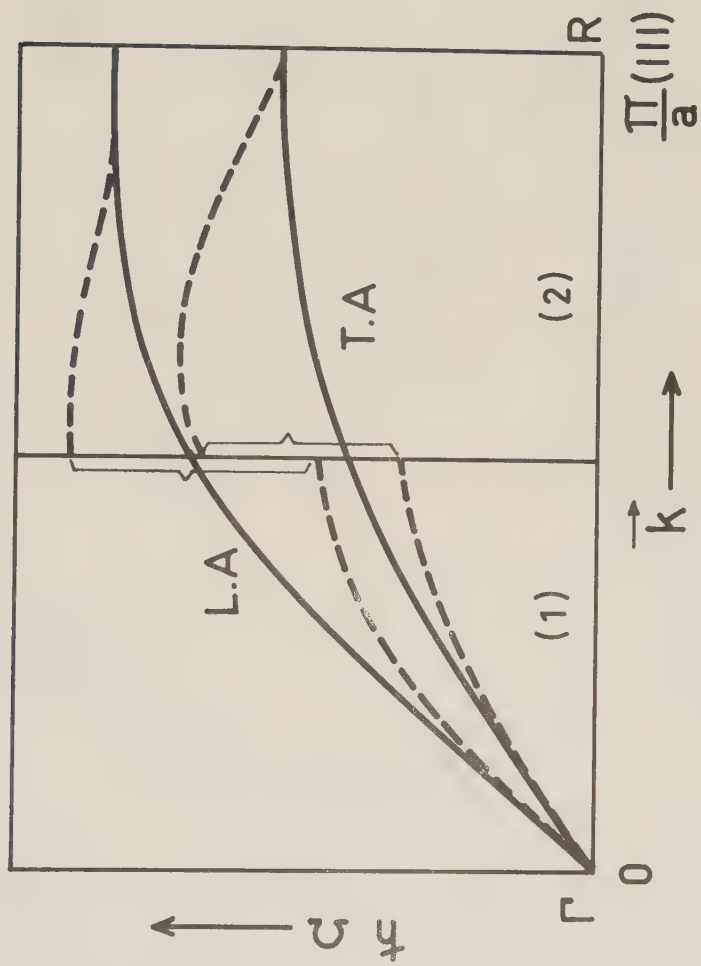
Les variations avec la pression appliquée des fréquences des modes A_{1g} et E_g dans As et Sb, et du mode A_{1g} dans Bi, sont représentées sur la figure (III-17). Les droites ont été tracées par lissage des points expérimentaux grâce à la méthode des moindres carrés.

Dans les trois matériaux, les fréquences de tous les modes étudiés sont des fonctions linéairement décroissantes de la pression. La valeur absolue du coefficient de pression révèle un comportement différent des modes A_{1g} et E_g . Il décroît pour le mode A_{1g} lorsque l'on décrit dans l'ordre indiqué la séquence As-Sb-Bi, tandis qu'il croît pour E_g en passant de As à Sb, et probablement de Sb à Bi (Table (III-8)).

C.3 - Discussion

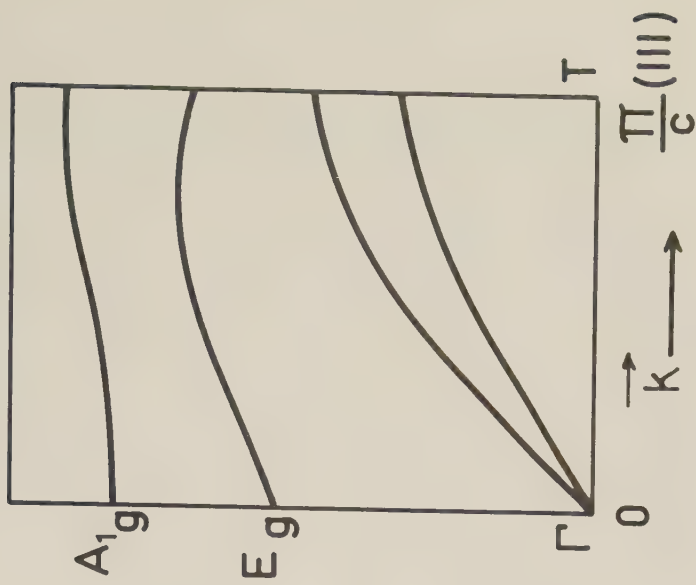
Comme pour Se et Te, nous avons essayé de retrouver ces résultats par voie théorique. Les différents modèles proposés dans la littérature pour rendre compte des courbes de dispersion obtenues par diffusion neutronique dans Bi^(III-36-40) et Sb^(III-41), tous du type Born-Von Karman, pèchent par le même défaut : ils font intervenir un très grand nombre de paramètres, dû aux forces à longue portée

cubique



(a)

trigonal



(b)

Fig. III-14

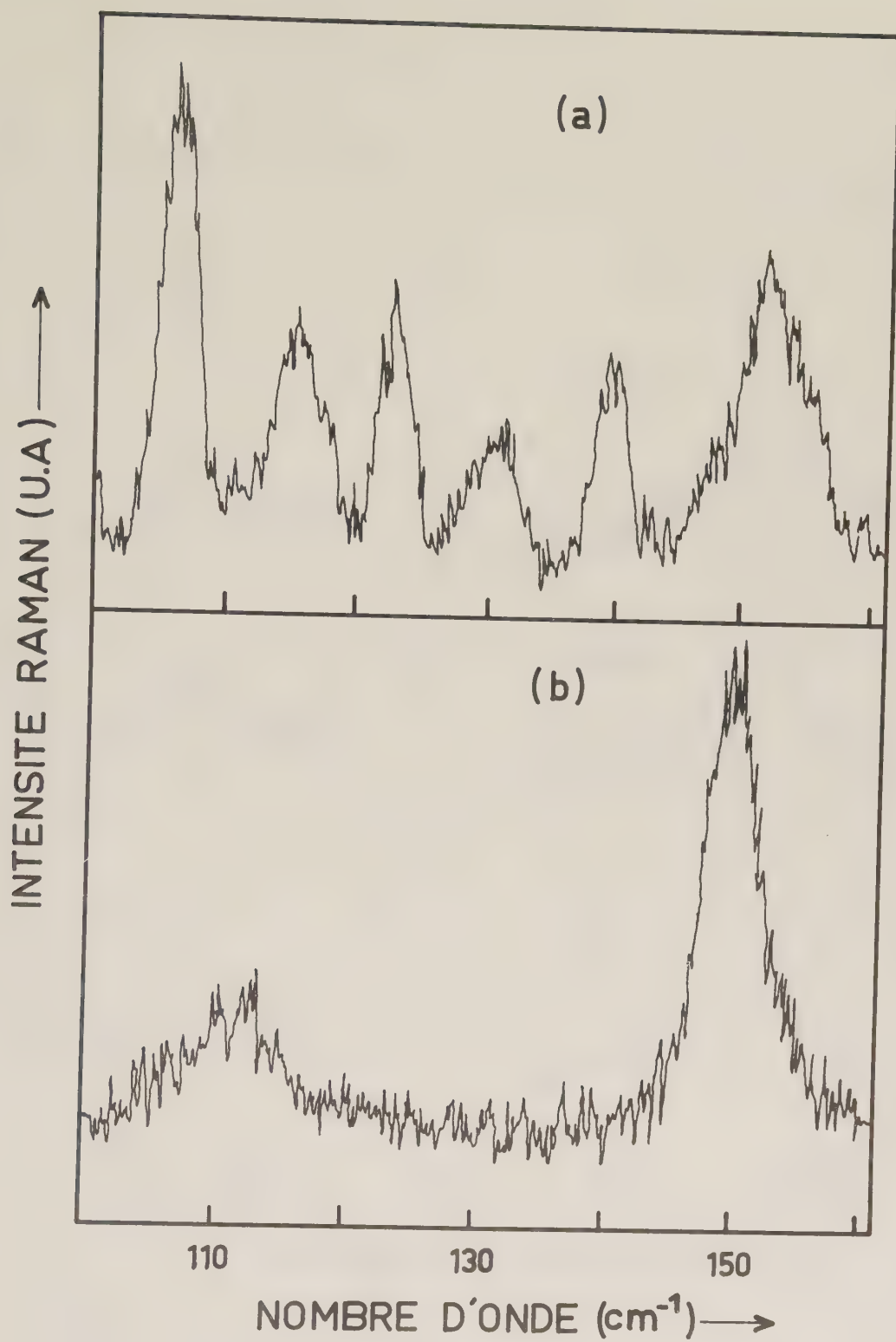


Fig.III-15

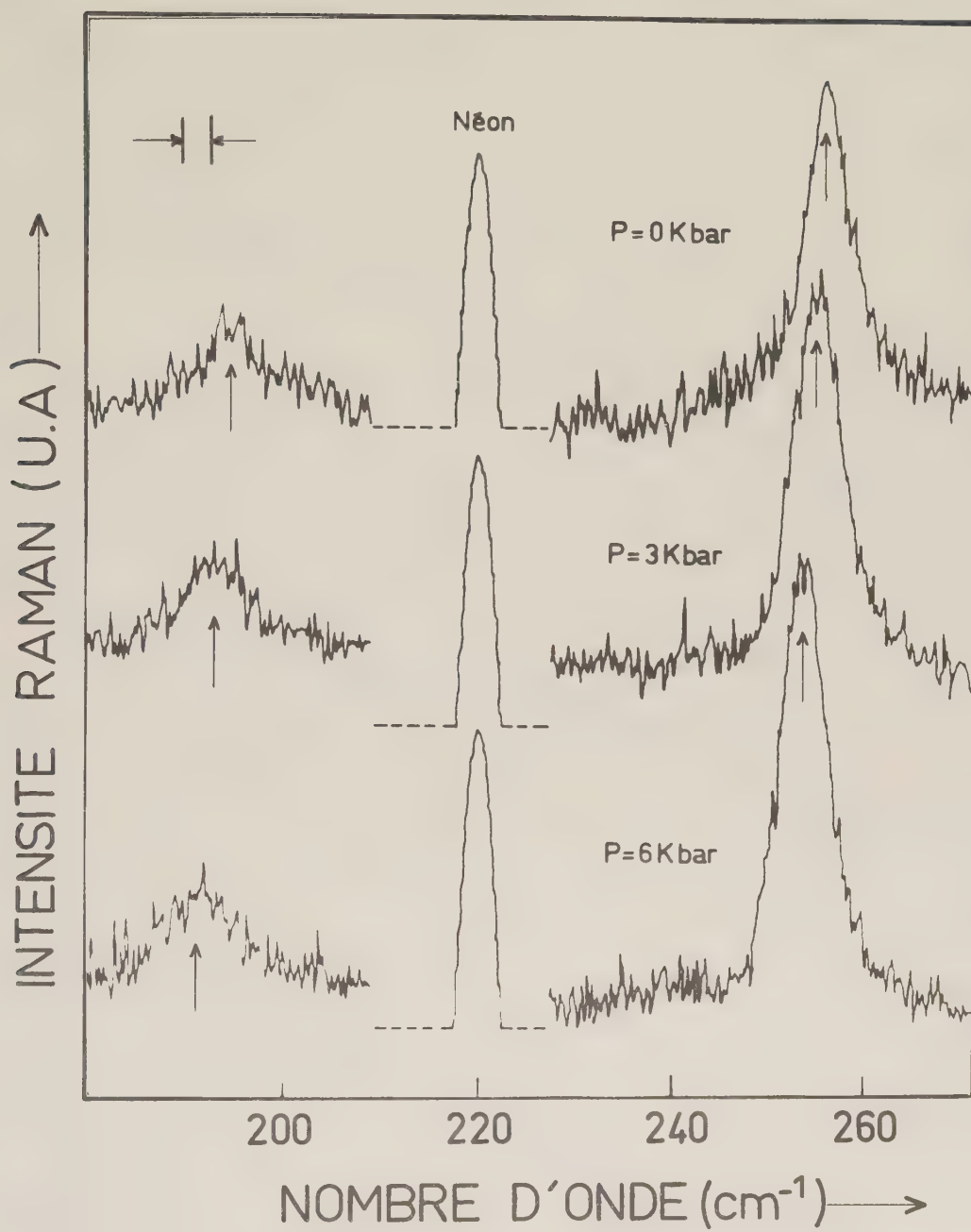
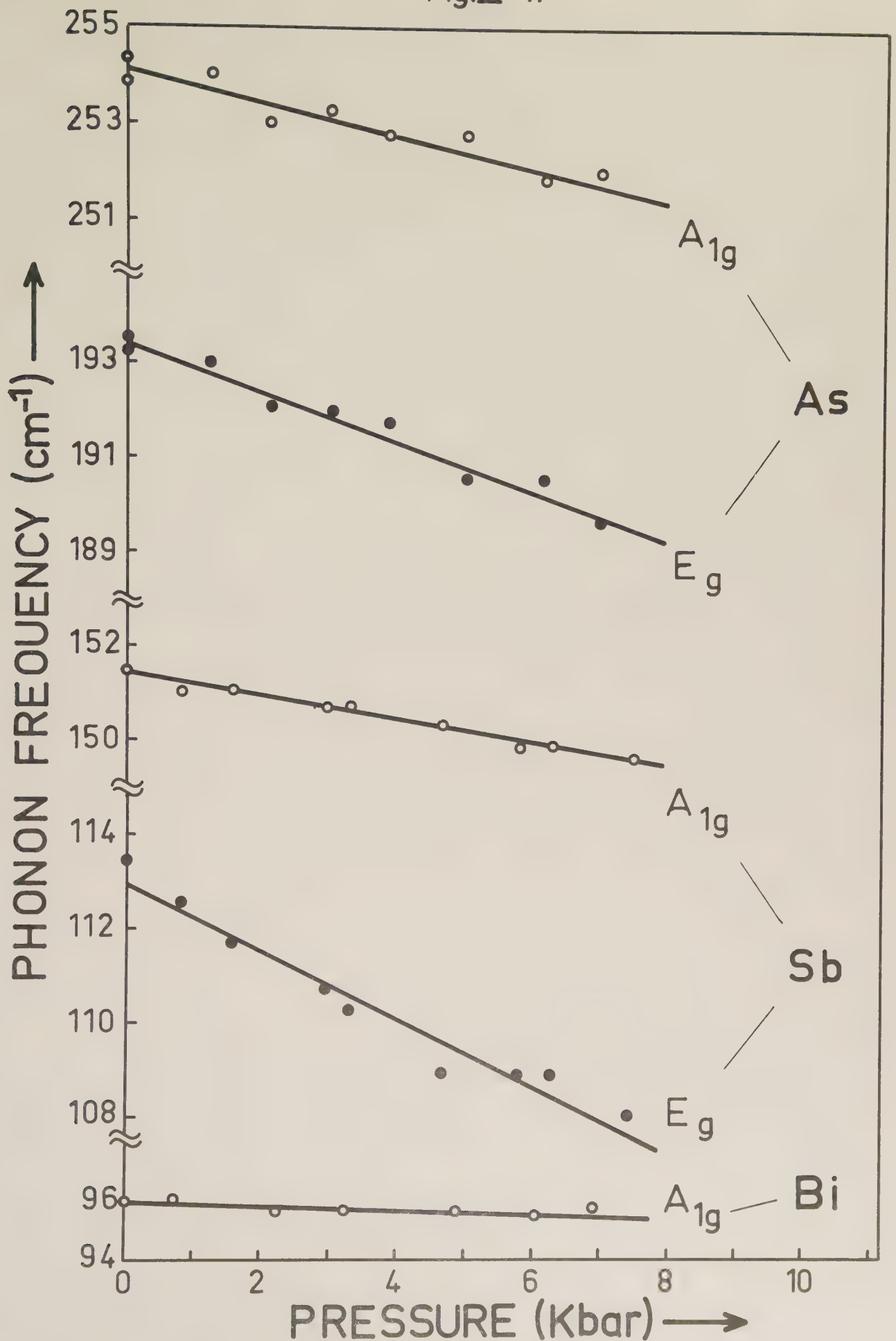


Fig.III- 16

Fig.III-17



	As	Sb	Bi
A_{1g}	-0,34	-0,24	-0,048
E_g	-0,54	-0,74	-

Table (III-8) : Coefficients de pression (en $\text{cm}^{-1}/\text{Kbar}$)
des fréquences des phonons à $\vec{k} = \vec{0}$ dans
As, Sb et Bi.

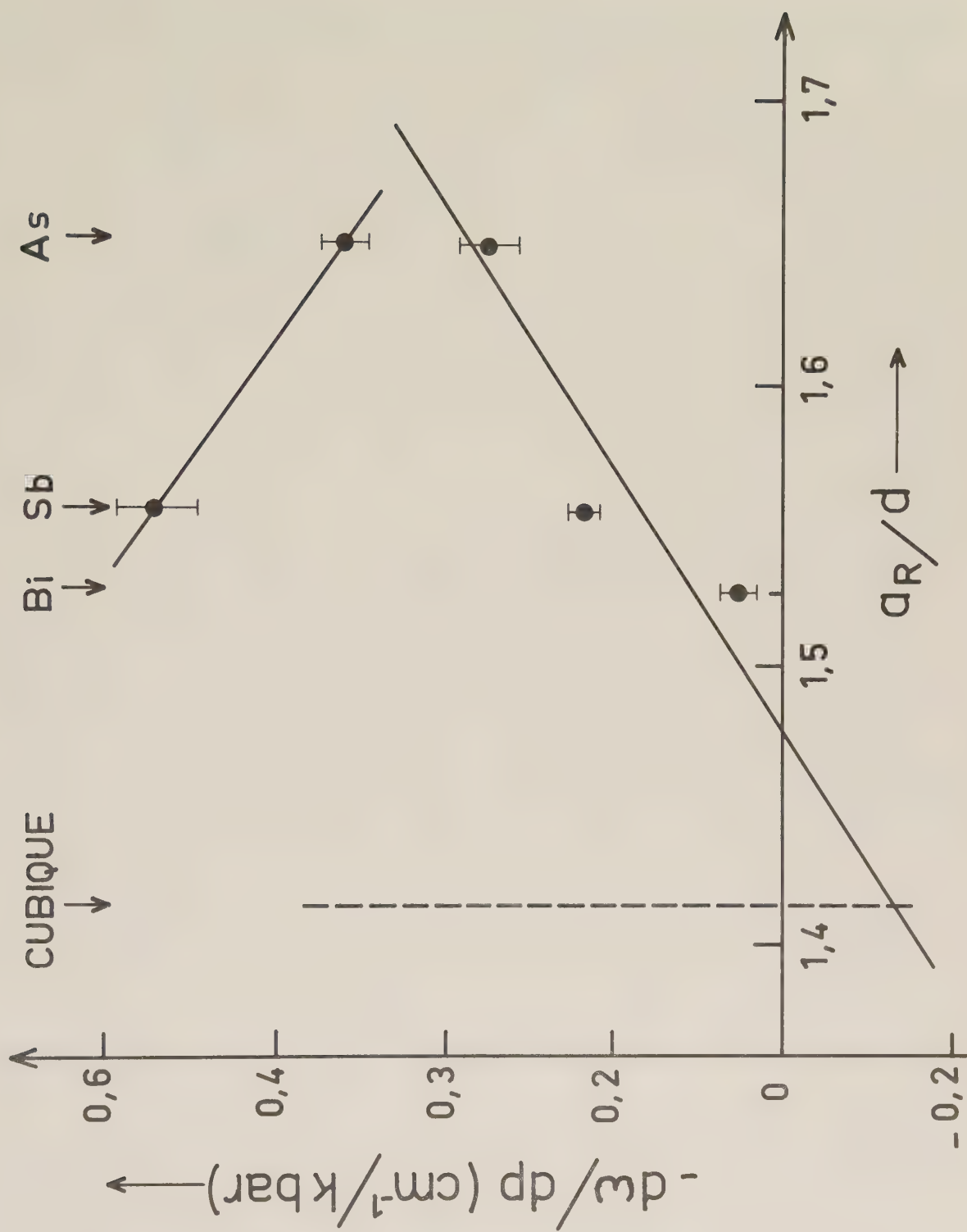


Fig. III-18

caractéristiques des semimétaux. Le modèle le plus simple, le modèle unidimensionnel de Yarnell et al.^(III-36) qui permet d'interpréter qualitativement l'allure des courbes de dispersion le long de l'axe ternaire, compte encore douze constantes.

Encore fallait-il connaître les variations des constantes de force du modèle avec la pression. A l'exemple de nos travaux sur Se et Te, nous avons tenté, mais en vain, de passer des fréquences de l'un des matériaux à celles des autres par variation d'un paramètre adéquat.

Nous avons donc dû nous contenter d'une interprétation purement qualitative des phénomènes. Ainsi avons-nous levé la contradiction apparente soulevée par la valeur négative du coefficient de pression du mode A_{1g} dans As, Sb et Bi. En effet, ce mode correspond au mode longitudinal acoustique en bord de zone dans la direction (111) du cubique simple, dont le coefficient de pression est généralement positif (Cf. Chap.II §III-C.1). Yarnell et al.^(III-36) ont montré que pour des phonons se propageant le long de l'axe trigonal, le mode A_{1g} est purement longitudinal et correspond à des mouvements d'ensemble des plans d'atomes perpendiculaires à l'axe trigonal. Les fréquences correspondantes dépendent donc des forces de liaison entre plans, qui sont de deux types comme nous l'avons vu : forces faibles s'exerçant entre couches doubles et forces très intenses liant entre eux deux plans d'une même couche double. Nous avons adopté comme mesure du rapport de ces forces le rapport $\frac{a_R}{d}$ de la longueur de la maille rhomboédrique à la distance entre plus proches voisins. Nous avons représenté sur la figure (III-18) les variations des valeurs absolues des coefficients de pression des modes A_{1g} et E_g en fonction du paramètre $\frac{a_R}{d}$, dont on connaît les valeurs numériques dans As, Sb, Bi. Le tracé des courbes, en l'occurrence des droites, à partir des points expérimentaux a été obtenu par la méthode des moindres carrés. En extrapolant la droite relative au mode A_{1g} jusqu'à la valeur $\sqrt{2}$ que prend le paramètre $\frac{a_R}{d}$ dans un cubique simple, on obtient pour cette structure un coefficient de pression positif ; ce résultat est en accord avec le signe du paramètre de Grüneisen du mode LA(L), calculé ou mesuré, figurant dans les tables (III-2) et (III-3) relatives aux cristaux de symétrie cubique Ge et Si.

Des mesures complémentaires de variation de fréquence avec la température montrent que les fréquences de tous les modes sont des fonctions décroissantes de la température dans les trois matériaux. Cette variation assez faible, qui se situe autour de 1 à 2 cm⁻¹ entre la température ambiante et celle de l'azote liquide, est négative, comme sont négatifs les coefficients de pression des divers modes. En vertu de l'équation (II-2), la variation de fréquence avec la température

due à l'anharmonicité explicite doit être négative et compenser la contribution positive de l'expansion thermique.

C.4 - Conclusion

Comme dans Se et Te, la mesure de la dépendance en fonction de la pression des fréquences des modes Raman actifs à $\vec{k} = \vec{0}$ dans les semimétaux As, Sb et Bi révèle dans tous les cas des coefficients de pression négatifs. Nous n'avons pu retrouver quantitativement ces résultats par voie théorique. Il serait souhaitable, pour ce faire, de disposer de modèles plus simples que ceux proposés actuellement dans la littérature, et de connaître les lois de variations avec la pression des différentes constantes de force adoptées dans le modèle choisi, par la mesure de la dépendance en pression des constantes élastiques de ces matériaux.

III - DIFFUSION RAMAN DU SECOND ORDRE

Dans un processus Raman du second ordre, la règle de sélection déduite de la conservation du pseudomoment n'impose aucune restriction sur le pseudomoment individuel de chacun des deux phonons mis en jeu, mais sur leur somme qui doit être nulle.

L'analyse des spectres Raman du second ordre nous renseigne sur des phonons non plus confinés au centre de zone, mais situés en d'autres points remarquables de la zone de Brillouin, là où la densité d'états à deux phonons, dont la section efficace de diffusion est le reflet, présente des singularités.

Nous avons étudié l'influence de la pression hydrostatique sur certaines structures des spectres Raman du second ordre de GaP et Si

A - Phosphure de Gallium ^(III-45)

A.1 - Analyse des spectres Raman du second ordre

Weinstein et Cardona ^(III-46) ont extrait les trois composantes irréductibles Γ_1 , Γ_{12} et Γ_{15} du tenseur de Raman de GaP à partir de spectres Raman du second ordre, dans un domaine de fréquences allant de 640 à 850 cm^{-1} .

Nous avons étendu la décomposition aux fréquences comprises 100 et 650 cm^{-1} . On pourra trouver dans les références (III-45) et (III-46) une description détaillée de la décomposition des spectres Raman dans tout le domaine de fréquences

exploré ($100 - 850 \text{ cm}^{-1}$), réalisée à température ordinaire en utilisant comme raie excitatrice la raie 5145 Å d'un laser Ar^+ (SPECTRA PHYSICS modèle 162).

La figure (III-19) représente les trois composantes irréductibles Γ_1 , Γ_{12} et Γ_{15} . Les flèches indiquent sur cette figure les harmoniques et les combinaisons de fréquences des points critiques déterminés par spectroscopie neutronique^(III-47). On remarque la prépondérance de la composante Γ_1 , due essentiellement aux harmoniques. En effet, elle est la réplique exacte de la densité d'états harmoniques obtenue à partir de la densité d'états à un phonon en multipliant l'échelle des fréquences par deux. La même constatation s'impose d'ailleurs dans Si^(III-48) et Ge^(III-49). Quant aux composantes Γ_{15} et Γ_{12} , la première, qui correspond aux combinaisons LO + TO, s'avère peu intense tandis que la seconde apparaît comme négligeable.

Voici brièvement décrites les structures sur lesquelles a porté notre étude :

(i) $2\text{TA}(\text{X} \rightarrow \text{K})$ localisée à 212 cm^{-1} . Ce pic intense est assigné à des modes harmoniques correspondant à des phonons de la branche acoustique la moins énergétique, de vecteurs d'onde situés entre les points X et K de la zone de Brillouin^(III-47). L'intensité et l'étroitesse de ce pic reflètent la très faible courbure de la branche acoustique en ces points.

(ii) $2\text{TO}(\text{L})$ située à 718 cm^{-1} . Cette structure correspond aux harmoniques des fréquences de phonons de la branche transverse optique en L.

(iii) $2\text{TO}(\Sigma)$, de nombre d'onde 781 cm^{-1} , est assignée aux modes harmoniques correspondant à des phonons de la branche longitudinale optique, situés dans une large portion de la direction (011) de la zone de Brillouin.

(iiii) $2\text{LO}(\Gamma)$, qui apparaît dans la figure (III-19) comme un épaulement localisé à environ 806 cm^{-1} .

Pour contrôler nos résultats par comparaison avec ceux de Mitra et al.^(II-24) nous avons étudié l'influence de la pression sur les phonons $\text{TO}(\Gamma)$ et $\text{LO}(\Gamma)$.

A.2 - Expériences

Les échantillons utilisés étaient des monocristaux de concentration en porteurs $n = 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Leur préparation consiste en un polissage mécanique suivi pendant quelques secondes d'une attaque chimique obtenue dans une solution de brome dans le méthanol.

Nous avons travaillé avec la raie $5145 \text{ \AA}$ d'un laser Ar^+ (SPECTRA PHYSICS modèle 162) dans la plupart de nos expériences. Seule la structure $2\text{LO}(\Gamma)$, qui apparaît comme un épaulement lorsqu'on utilise cette raie, a nécessité l'emploi d'une raie différente ($4579 \text{ \AA}$) dont l'énergie de $2,71 \text{ eV}$ soit proche de celle du gap E_0 ($2,78 \text{ eV}$ à 300 K). L'étude de la résonance dans $\text{GaP}^{(\text{III}-50-51)}$ a en effet révélé une résonance de cette structure pour une énergie excitatrice voisine de celle du gap E_0 . L'épaulement se transforme alors en pic intense dont on peut facilement suivre l'évolution de la position en fonction de la pression appliquée.

La lumière diffusée était analysée dans un monochromateur triple SPEX afin de s'affranchir le plus possible de la raie Rayleigh.

A.3 - Résultats et discussion

Nous avons représenté sur les figures (III-20) et (III-21) les variations de fréquence en fonction de la pression des diverses structures étudiées. Les droites représentatives de ces variations linéaires résultent d'un lissage des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés.

Les paramètres de Grüneisen déduits de nos expériences sont consignés dans la table (III-9). Pour calculer la valeur de l'inverse du coefficient de compressibilité qui y figure, $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$, nous avons utilisé les valeurs des constantes élastiques C_{11} et C_{12} données par Weil et Groves^(III-52) :

$$C_{11} = 14,12 \cdot 10^{11} \text{ dynes.cm}^{-2} \text{ et } C_{12} = 6,253 \cdot 10^{11} \text{ dynes.cm}^{-2}.$$

Analysons successivement les résultats relatifs à chacune des structures étudiées

a) Structures du premier ordre

Les coefficients de pression des modes $\text{TO}(\Gamma)$ et $\text{LO}(\Gamma)$ sont en bon accord avec ceux de Mitra et al.^(II-24) : $\Delta \nu[\text{TO}(\Gamma)] = 0,49 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{Kbar}$ et

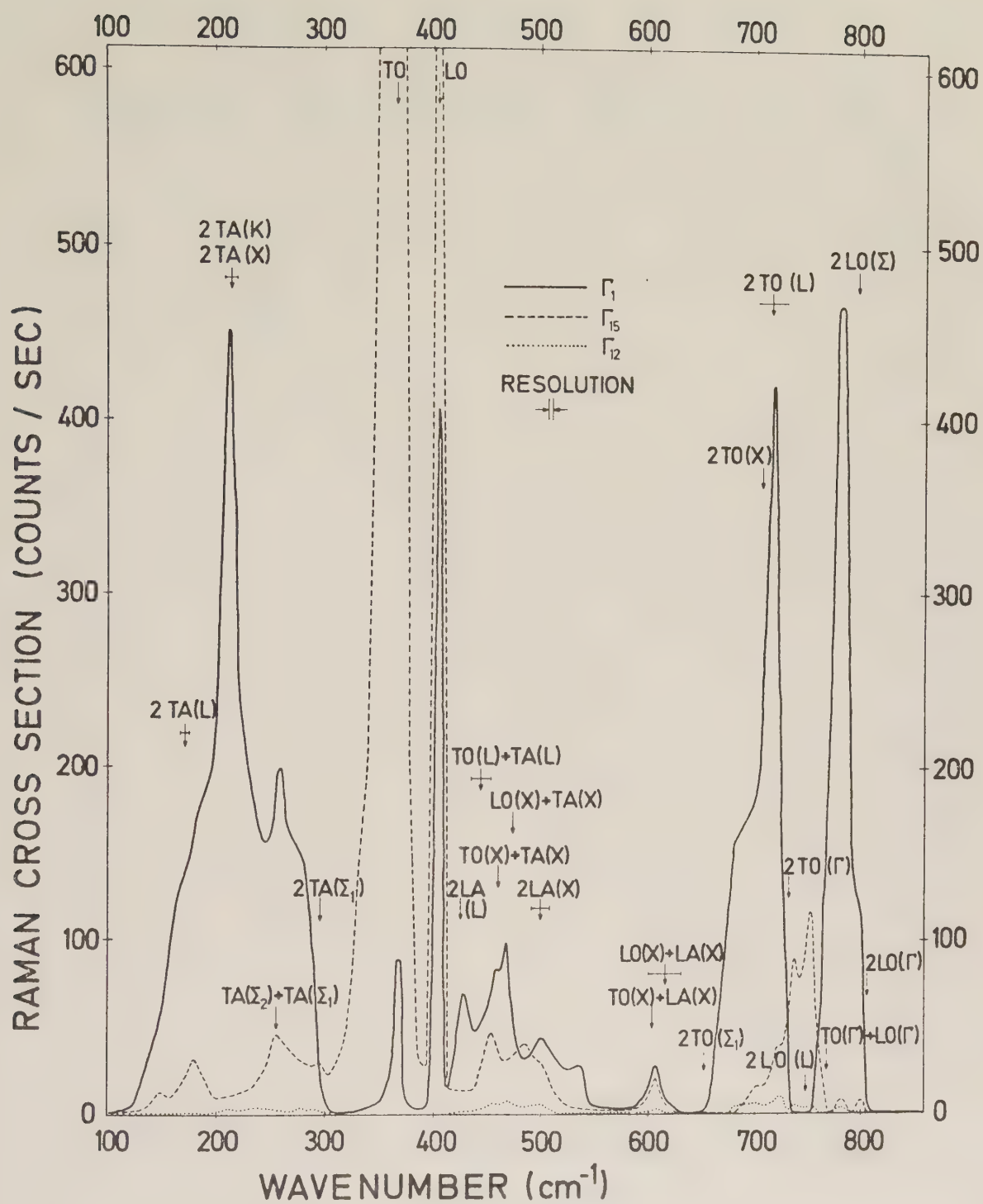


Fig. III-19

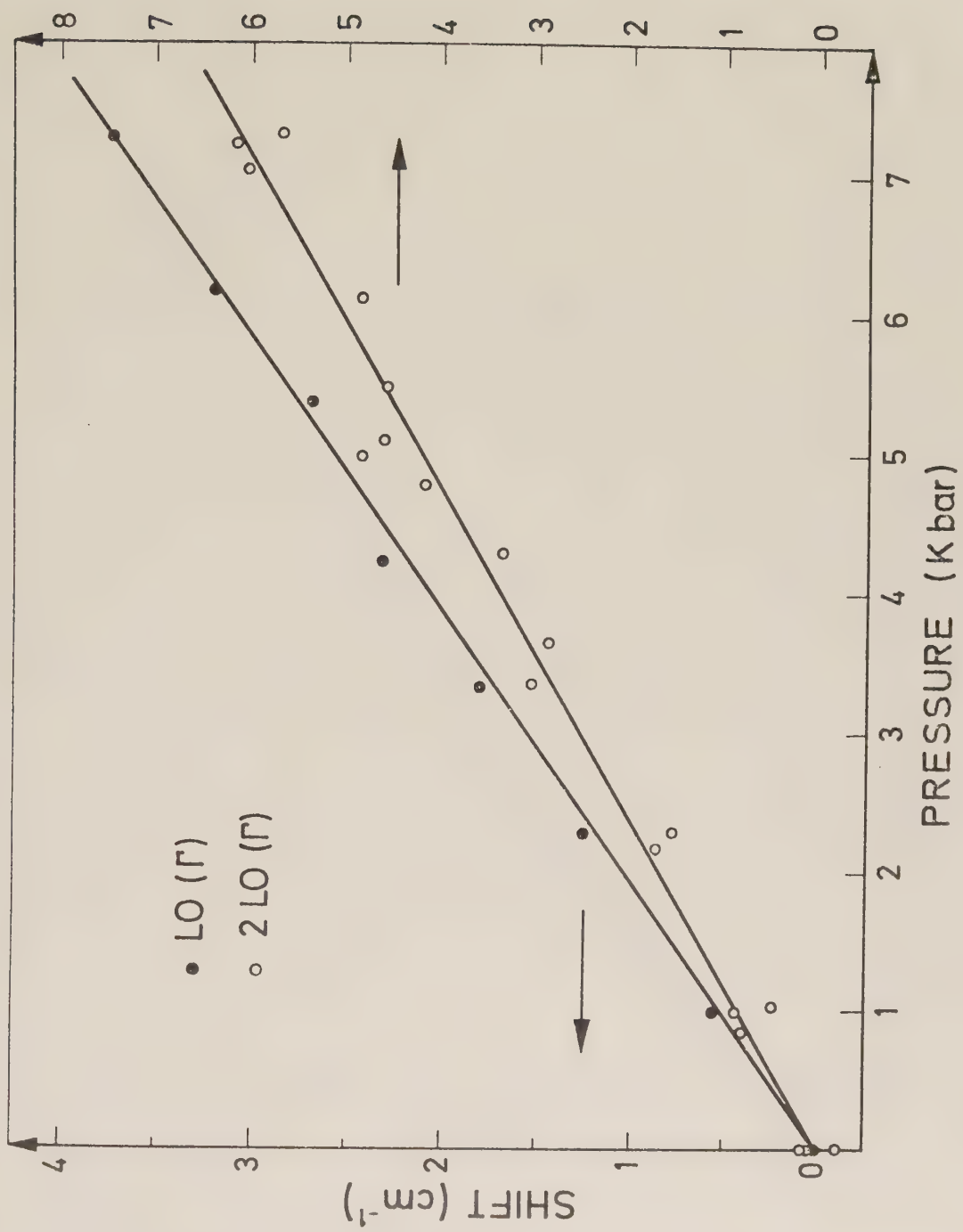


Fig. III-20

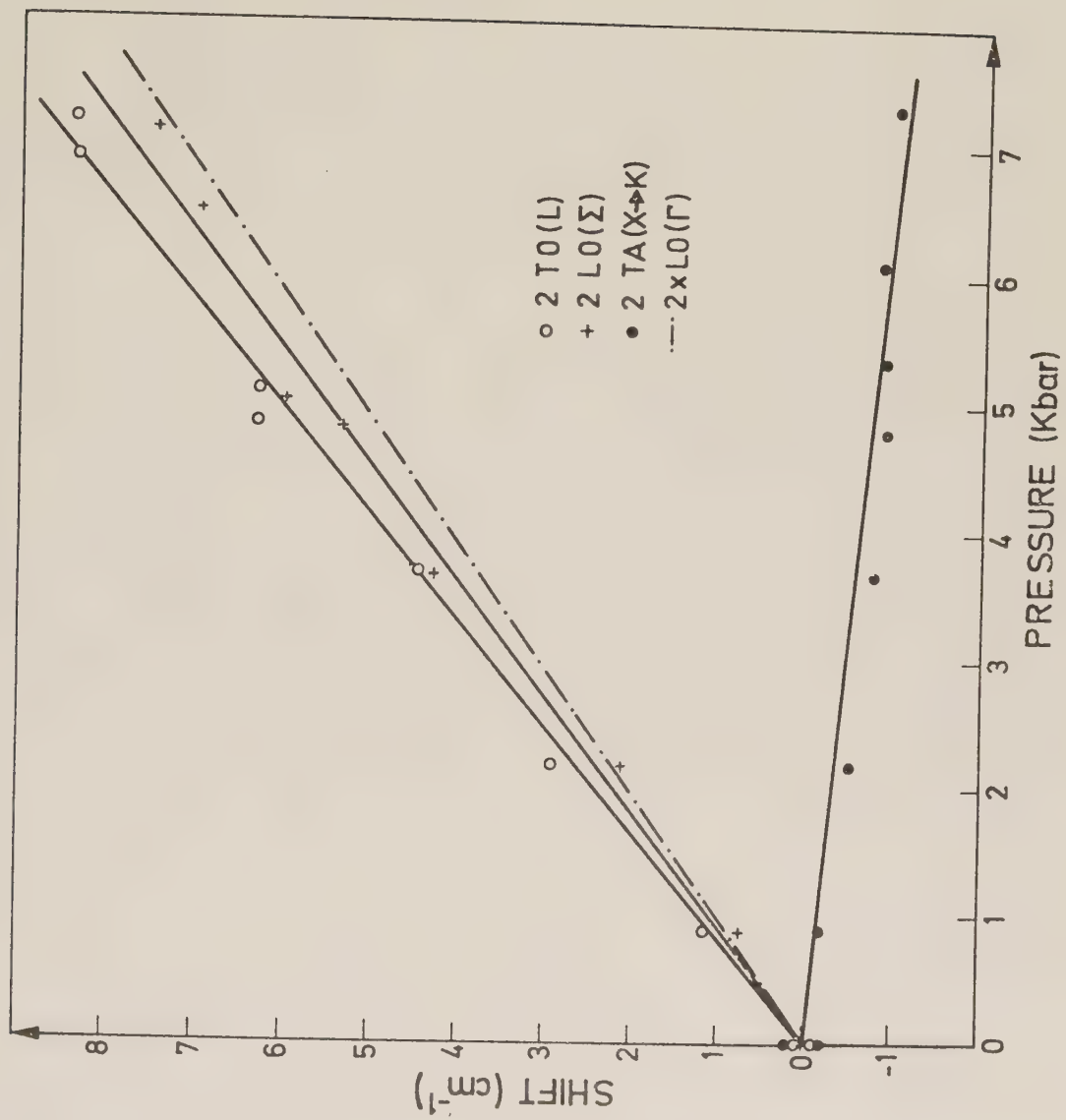


Fig. III-21

$\Delta \nu [\text{LO}(\Gamma)] = 0,53 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{Kbar}$ au lieu de $0,44 \text{ cm}^{-1}/\text{Kbar}$ et $0,50 \text{ cm}^{-1}/\text{Kbar}$ respectivement obtenus par ces auteurs. Comme eux, nous observons une faible augmentation de $\Delta = \omega [\text{LO}(\Gamma)] - \omega [\text{TO}(\Gamma)]$ avec la pression. Une observation analogue a été faite dans GaSb et AlSb^(II-25). Toutefois, des mesures récentes de G.J. Piermarini et B.A. Weinstein jusqu'à des pressions de 128 Kbars infirment ce résultat et donnent $\Delta = - 0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{Kbar}$.

b) Structure 2LO(Γ)

Nous avons représenté simultanément sur la figure (III-20) les variations de fréquence en fonction de la pression du mode LO(Γ) et de l'harmonique 2LO(Γ), l'unité choisie sur l'axe des ordonnées relative aux variations de LO(Γ) étant double de celle relative aux variations de 2LO(Γ).

On constate une dispersion des points expérimentaux représentatifs des variations de fréquence de l'harmonique plus marquée aux pressions élevées. Cela n'a rien de surprenant car, l'énergie du gap E_0 croissant avec la pression appliquée, on s'éloigne de plus en plus des conditions de résonance réalisées à pression nulle avec la raie $4579 \text{ \AA}$. La localisation de la structure devient alors très imprécise. Quoiqu'il en soit, cette dispersion ne saurait expliquer la non-coïncidence des droites de la figure (III-20). Les variations avec la pression de la fréquence harmonique 2LO(Γ) sont inférieures à celles des fréquences du mode LO(Γ) multipliées par deux. Les chiffres sont significatifs : $0,84 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}/\text{Kbar}$ au lieu de $1,04 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}/\text{Kbar}$. Cette différence qui se situe en dehors des limites d'erreurs expérimentales apparaît bien réelle. Brafman et Mitra^(II-27) ont observé le même phénomène dans ZnSe. Ils l'attribuent au fait que la structure 2LO(Γ) correspond à des phonons qui ne sont pas exactement situés à $\vec{k} = \vec{0}$. Cette explication apparaît hasardeuse dans le cas de GaP ; son comportement ne saurait en effet trop différer de celui de Ge et de Si, pour lesquels la dispersion du paramètre de Grüneisen en fonction de $\vec{k}$ obtenue par calcul s'élève faible^(II-4-5). On pourrait aussi invoquer le couplage anharmonique des deux phonons LO(Γ), mais cette interprétation n'est pas satisfaisante car la fréquence de l'harmonique 2LO(Γ) et le double de celle du mode LO(Γ) ne diffèrent à peine que d'un cm^{-1} environ. Nous ne sommes pas en mesure, pour l'instant, de donner une explication correcte de ce fait physique.

c) Structure 2TO(L) et 2LO(Σ)

On constate sur la figure (III-21) que les variations de fréquence avec

la pression de l'harmonique $2\text{TO}(\text{L})$ sont nettement supérieures à celles du $2 \times \text{LO}(\Gamma)$, donc à celles du $2 \times \text{TO}(\Gamma)$, ce qui entraîne sur les paramètres de Grüneisen correspondants l'inégalité $\gamma[\text{TO}(\text{L})] > \gamma[\text{TO}(\Gamma)]$.

Ceci est aussi vrai des variations comparées de fréquence de l'harmonique $2\text{LO}(\Sigma)$ et du $2 \times \text{LO}(\Gamma)$, conduisant à $\gamma[\text{LO}(\Sigma)] > \gamma[\text{LO}(\Gamma)]$.

Aucun calcul de paramètre de Grüneisen n'ayant été effectué sur GaP, nous n'avons pu confronter nos valeurs expérimentales à d'autres obtenues par voie théorique. Mais les travaux de Dolling et Cowley sur $\text{Ge}^{(\text{II-4})}$, ceux de Jex sur Ge et $\text{Si}^{(\text{II-5})}$ conduisent dans ces matériaux à des valeurs des paramètres de Grüneisen des phonons situés en L ou le long de Σ supérieures à celle des paramètres des phonons du centre de zone. On pourra constater le parallélisme ainsi établi entre GaP, Ge et Si sur la table (III-9).

d) Structure $2\text{TA}(\text{X} \rightarrow \text{K})$

Au contraire des précédentes, cette structure présente une fréquence qui est une fonction linéaire décroissante de la pression appliquée. C'est d'ailleurs le cas des modes $\text{TA}(\text{X})$ dans Ge et Si. (Notons que dans GaP, le paramètre de Grüneisen négatif apparaît comme un paramètre moyen relatif à la large région de la zone de Brillouin dont proviennent les phonons responsables de la structure). Cette décroissance s'explique au moins qualitativement si l'on se réfère aux calculs effectués pour rendre compte des courbes de dispersion dans les cristaux du type diamant. Ces calculs montrent en effet que les fréquences des phonons TA en bord de zone décroissent lorsqu'on fait intervenir les forces entre atomes éloignés. Or c'est cette situation que l'on réalise expérimentalement lorsqu'on soumet le cristal à une pression hydrostatique, qui rend plus dense l'environnement d'un atome donné.

A.4 - Conclusion

Nous avons suivi l'évolution avec la pression des principales structures d'un spectre Raman du second ordre dans GaP. Parmi nos résultats expérimentaux, soulignons quelques faits saillants :

- (i) les variations de fréquence de l'harmonique $2\text{LO}(\Gamma)$ sont inférieures au double de celles de la fréquence du mode $\text{LO}(\Gamma)$
- (ii) les paramètres de Grüneisen des modes $\text{TO}(\text{L})$ et $\text{LO}(\Sigma)$ sont supérieurs à ceux des modes optiques du centre de zone $\text{TO}(\Gamma)$ et $\text{LO}(\Gamma)$.
- (iii) le paramètre de Grüneisen du $\text{TA}(\text{X} \rightarrow \text{K})$ est négatif.

	TO(Γ)	LO(Γ)	TO(L)	LO(Σ)	TA(X $\rightarrow$ K)
GaP	1,19 $\pm$ 0,04	1,16 $\pm$ 0,04	1,50 $\pm$ 0,05	1,27 $\pm$ 0,06	-0,60 $\pm$ 0,07
Ge	1,13 ^(a)	1,13 ^(a)	1,27 ^(a)	1,14 ^(a)	-0,25 ^(a)
	1,24 ^(b)	1,24 ^(b)	1,42 ^(b)	-	-0,36 ^(b)
	-	-	-	-	-0,38 ^(c)
Si	1,06 ^(a)	1,06 ^(a)	1,18 ^(a)	1,06 ^(a)	-0,6 ^(a)

- (a) Référence (II-5) (calculé)
 (b) Référence (II-4) (calculé)
 (c) Référence (II-29) (calculé)

Table (III-9) : Valeurs expérimentales du paramètre de Grüneisen de GaP, et valeurs calculées du paramètre de Grüneisen de Ge et Si en différents points de la zone de Brillouin.

B - Silicium

B.1 - Structure étudiée

L'effet Raman du second ordre dans Si a été étudié par différents auteurs (III-46,48). Nos renvoyons aux publications correspondantes pour un exposé détaillé de la décomposition du spectre du second ordre en ses composantes irréductibles Γ_1 , Γ_{12} et $\Gamma_{25'}$.

Dans la branche acoustique située entre 50 et 500 cm^{-1} , la composante Γ_1 apparaît de loin la plus intense, comme d'ailleurs dans GaP^(III-45) et Ge^(III-49). Cette composante, due essentiellement à des harmoniques de modes acoustiques, présente une structure importante à 300 cm^{-1} que les courbes de dispersion obtenues par Dolling^(III-53) permettent d'assigner au mode 2TA(X). C'est cette structure dont nous avons suivi l'évolution en fonction de la pression.

La figure (III-22) extraite de la référence (III-48) donne les détails de la branche acoustique. Le spectre a été relevé à 305 K en utilisant la raie 4880 Å d'un laser Ar⁺. On notera la largeur à mi-hauteur du pic correspondant au 2TA(X), d'environ 17 cm^{-1} .

Nous avons été amenés à étudier l'effet de la pression hydrostatique sur cette structure car tous les calculs effectués dans Ge^(II-4,5,13) et dans Si^(II-5) conduisent à des valeurs négatives pour les paramètres de Grüneisen des phonons transverses acoustiques en bord de zone. La seule vérification expérimentale effectuée à ce jour est due aux travaux de Payne^(II-12) sur Ge grâce à la technique indirecte du tunneling. L'étude de la variation de fréquence du mode TA(L) sous l'effet d'une contrainte uniaxiale conduit à la valeur $\gamma_{TA(L)} = -0,4 \pm 0,3$.

B.2 - Expérience et résultats

L'échantillon utilisé était un monocristal de résistivité 1100 Ωcm , orienté de façon à ce que la face irradiée soit une face (011). Le polissage mécanique était suivi d'un polissage au Syton, suspension colloïdale de silice dans une solution acide. On obtient de la sorte une surface exempte de défauts, qu'une attaque chimique au CP4 (5 volumes de HNO_3 pour 3 volumes de HF et 3 volumes de CH_3COOH) ne permet pas de réaliser. Il est important de travailler sur une surface aussi parfaite que possible, car l'intensité du pic assigné au mode

harmonique 2TA(X) est faible, donc susceptible d'être masquée par la diffusion Rayleigh due au moindre défaut de la surface. Nous avons utilisé un monochromateur triple SPEX afin de réduire le plus possible toute lumière parasite, pour la raison précédemment invoquée.

La faiblesse en intensité et la largeur de la structure ne nous permettaient pas d'en réaliser la localisation précise. Nous avons dû traiter les données numériques sur ordinateur en approximant la fonction intensité de la structure Raman correspondant au mode 2TA(X) par un polynôme de degré 5, celle de la raie de référence Néon par une fonction "triangle". Nous avons ainsi calculé la différence de nombre d'onde entre le mode 2TA(X) et la référence pour différentes valeurs de la pression appliquée.

La figure (III-23) représente l'ensemble des points expérimentaux ainsi obtenus, et la droite qui s'en déduit par la méthode des moindres carrés. On peut constater la dispersion importante de nos résultats, bien compréhensible à la lueur de nos difficultés. On observe néanmoins une décroissance linéaire de la fréquence du mode 2TA(X) avec la pression, conduisant à une valeur négative du paramètre de Grüneisen du mode TA(X) :

$$\gamma_{TA(X)} = - 1,4 \pm 0,5$$

Pour calculer le coefficient de compressibilité, nous avons utilisé les valeurs suivantes des constantes élastiques : $C_{11} = 1,66 \cdot 10^{12}$ dynes/cm² et $C_{12} = 0,639 \cdot 10^{12}$ dynes/cm² (III-4).

B.3 - Discussion

a) Allure des courbes de dispersion des modes transverses acoustiques

La décroissance en fonction de la pression de la fréquence des phonons acoustiques en bord de zone dans Ge et Si est liée à la forme très aplatie des courbes de dispersion correspondantes dans les directions (100) et (111).

Rappelons brièvement les différents modèles théoriques proposés pour rendre compte des courbes de dispersion dans Ge et Si.

Les premiers modèles utilisés pour Ge, du type Born-Von Karman, ne font

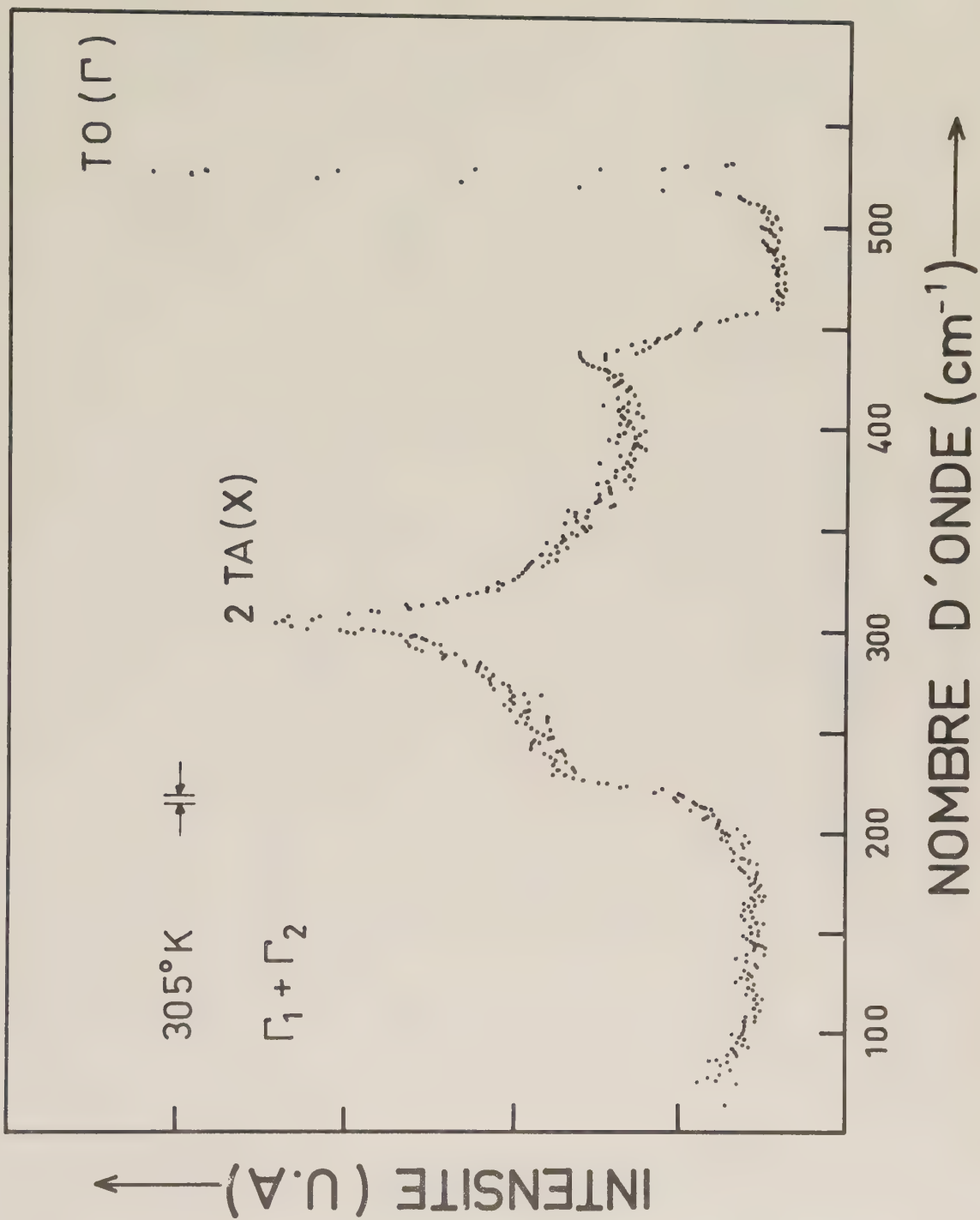


Fig. III-22

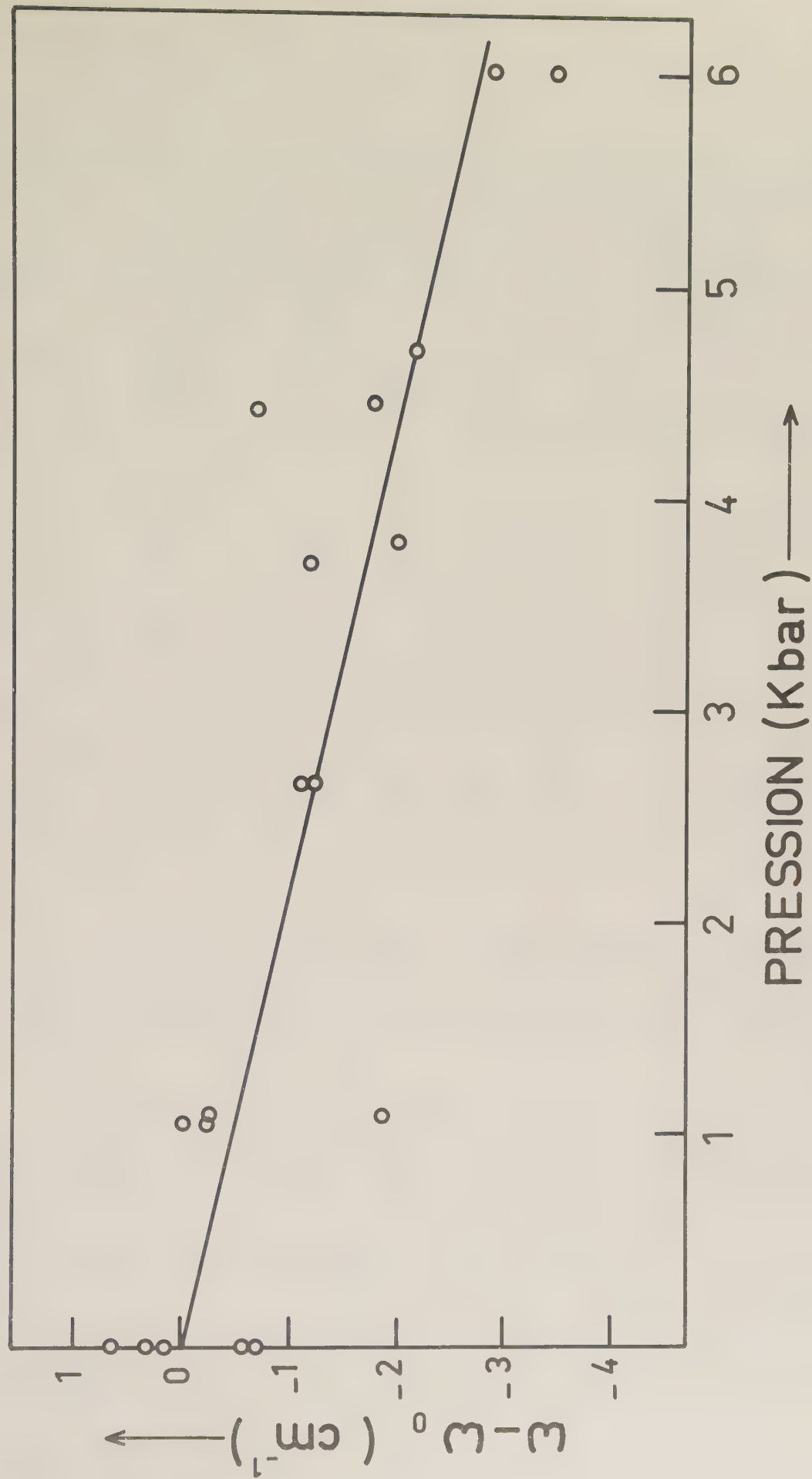


Fig. III-23

intervenir que des interactions entre premiers voisins^(III-54) ou entre premiers et seconds plus proches voisins^(III-7). L'allure générale des courbes de dispersion est bien reproduite, exceptée celles des transverses acoustiques en bord de zone, correspondant à des valeurs trop élevées des fréquences : l'écart entre valeurs expérimentales et théoriques atteint 70 % dans le modèle de Hsieh^(III-54) et 50 % dans celui de Brockhouse et Iyengar^(III-7). L'adjonction d'interactions entre troisièmes et quatrièmes plus proches voisins n'améliore pas sensiblement la situation. Il faut un modèle à quinze paramètres, faisant intervenir des interactions allant jusqu'aux cinquièmes plus proches voisins pour rendre compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux.

Les modèles à coquille proposés par Cochran^(III-55) pour Ge et par Dolling^(III-53) pour Si ne tiennent compte que des interactions entre premiers voisins, et entre premier et second plus proches voisins, respectivement. Mais ils dépendent d'un nombre important de paramètres (sept et onze, respectivement) sans grande signification physique.

Plus récemment, certains auteurs ont adopté des modèles type "champ de force de valence"^(III-56) pour Si^(III-57-59) et Ge^(III-59). Dans ces modèles, l'interprétation physique des constantes de force est claire, le nombre de paramètres assez réduit (six), mais les interactions allant jusqu'aux cinquièmes plus proches voisins doivent être prises en considération. L'accord avec les courbes expérimentales, du moins en ce qui concerne les modes transverses acoustiques en bord de zone, apparaît satisfaisant.

Ce bref rappel souligne combien les modes transverses acoustiques en bord de zone sont sensibles aux interactions à longue portée ; il montre que leurs fréquences décroissent au fur et à mesure que l'on fait intervenir dans un modèle des interactions entre voisins de plus en plus éloignés.

Comme nous l'avons déjà remarqué, on simule expérimentalement cette démarche sur un cristal donné en le soumettant à une contrainte hydrostatique qui rapproche les atomes entre eux, provoquant la décroissance des fréquences des modes transverses acoustiques en bord de zone.

b) Calcul du paramètre de Grüneisen (J_{ex} ^(II-5))

(i) Revenons au développement de l'énergie potentielle des ions d'un cristal en série de puissances de leurs déplacements $u_{\alpha}(\frac{1}{\chi})$ par rapport à la configuration d'équilibre qui minimise l'énergie potentielle.

La partie anharmonique du Hamiltonien des ions correspondant aux termes cubique et quartique du développement s'écrit :

$$H_A = \frac{1}{3!} \sum_{\substack{l_1 l_2 l_3 \\ \chi_1 \chi_2 \chi_3 \\ \alpha \beta \gamma}} \bar{\Phi}_{\alpha \beta \gamma} (l_1 l_2 l_3) u_{\alpha} (l_1) u_{\beta} (l_2) u_{\gamma} (l_3) + \frac{1}{4!} \sum_{\substack{l_1 l_2 l_3 l_4 \\ \chi_1 \chi_2 \chi_3 \chi_4 \\ \alpha \beta \gamma \delta}} \bar{\Phi}_{\alpha \beta \gamma \delta} (l_1 l_2 l_3 l_4) u_{\alpha} (l_1) u_{\beta} (l_2) u_{\gamma} (l_3) u_{\delta} (l_4) \quad \text{éq. (III-9)}$$

On a l'habitude d'exprimer les déplacements $u_{\alpha} (\chi_j^1)$ en termes de coordonnées normales $Q (\vec{k}_j)$, définies par :

$$u_{\alpha} (\chi_j^1) = \frac{1}{\sqrt{Nm_{\chi}}} \sum_{\vec{k}_j} e_{\alpha} (\chi_j | \vec{k}_j) Q (\vec{k}_j) \exp i \vec{k}_j \cdot \vec{X}_0 (\chi_j^1) \quad \text{éq. (III-10)}$$

Dans cette expression, N représente le nombre de cellules primitives constituant le cristal, m_{χ} la masse du $\chi^{\text{ième}}$ ion, et $e_{\alpha} (\chi_j | \vec{k}_j)$ la composante α du vecteur de polarisation qui spécifie le mouvement du $\chi^{\text{ième}}$ ion dans le mode harmonique de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de fréquence $\omega_j (\vec{k})$. (Notons dans cette définition due à W. Cochran et R.A. Cowley^(III-60) le choix particulier de la phase $\vec{k} \cdot \vec{X}_0 (\chi_j^1)$ au lieu du choix habituel⁽⁰⁻¹⁻²⁾ $\vec{k} \cdot \vec{X}_0 (1)$, conduisant à une matrice dynamique hermitique et des vecteurs de polarisation réels lorsque chaque atome est centre de symétrie).

L'opérateur coordonnée normale $Q (\vec{k}_j)$ s'exprime en fonction des opérateurs "création du phonon de vecteur d'onde $-\vec{k}$ et de fréquence $\omega_j (\vec{k})$ ", $a^+ (-\vec{k}_j)$, et "destruction d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de fréquence $\omega_j (\vec{k})$ ", $a (\vec{k}_j)$, selon :

$$Q (\vec{k}_j) = \left[\frac{\hbar}{2 \omega_j (\vec{k})} \right]^{1/2} \left[a^+ (-\vec{k}_j) + a (\vec{k}_j) \right] \quad \text{éq. (III-11)}$$

Les opérateurs précités apparaissant par paires (voir éq.(III-11)) dans le développement envisagé, on introduit l'opérateur $A (\vec{k}_j)$ défini par :

$$A(\vec{k}_j) = a^+(\vec{-k}_j) + a(\vec{k}_j) \quad \text{éq. (III-12)}$$

Les déplacements $u_\alpha(\chi_j^1)$ s'expriment donc en fonction des opérateurs $A(\vec{k}_j)$:

$$u_\alpha(\chi_j^1) = \sum_{\vec{k}_j} \left[\frac{\hbar}{2Nm_\chi \omega_j(\vec{k})} \right]^{1/2} e_\alpha(\chi_j^1 | \vec{k}_j) A(\vec{k}_j) \exp i \vec{k}_j \cdot \vec{X}_0(\chi_j^1) \quad \text{éq. (III-13)}$$

et l'Hamiltonien anharmonique s'écrit :

$$H_A = \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 \\ j_1, j_2, j_3}} V^{(3)}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 | j_1, j_2, j_3) A(\vec{k}_1) A(\vec{k}_2) A(\vec{k}_3) + \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4 \\ j_1, j_2, j_3, j_4}} V^{(4)}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4 | j_1, j_2, j_3, j_4) A(\vec{k}_1) A(\vec{k}_2) A(\vec{k}_3) A(\vec{k}_4) \quad \text{éq. (III-14)}$$

où les coefficients $V^{(3)}$ et $V^{(4)}$ ont des expressions assez complexes. Explicitons $V^{(3)}$ par exemple :

$$\begin{aligned} V^{(3)}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 | j_1, j_2, j_3) &= \frac{1}{3!} \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \\ \chi_1, \chi_2, \chi_3 \\ \alpha, \beta, \gamma}} \left[\frac{\hbar^3}{2^3 N^3 \omega_{j_1}(\vec{k}_1) \omega_{j_2}(\vec{k}_2) \omega_{j_3}(\vec{k}_3)} \right]^{1/2} (m_{\chi_1} m_{\chi_2} m_{\chi_3})^{-1/2} \\ &\times \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{(l_1, l_2, l_3)}(\chi_1, \chi_2, \chi_3) e_\alpha(\chi_1 | j_1) e_\beta(\chi_2 | j_2) e_\gamma(\chi_3 | j_3) \\ &\times \exp i \left[\vec{k}_1 \cdot \vec{X}_0(\chi_1) + \vec{k}_2 \cdot \vec{X}_0(\chi_2) + \vec{k}_3 \cdot \vec{X}_0(\chi_3) \right] \end{aligned}$$

éq. (III-15)

Nous n'avons jusqu'à présent fait intervenir que l'anharmonicité explicite, en négligeant l'anharmonicité implicite que constitue l'expansion thermique. Pour en tenir compte, désignons par $\eta_{\alpha\beta}^T$ le tenseur des déformations homogènes dues à l'expansion thermique. A cause de celle-ci, les ions ne vibrent plus autour des positions qui minimisent l'énergie potentielle, définies par les vecteurs $\vec{X}_0(\chi)$, mais autour de nouvelles positions d'équilibre repérées par les vecteurs $\vec{X}(\chi)$. Les composantes de ces deux ensembles de vecteurs sont reliées par :

$$X_{\alpha}(\chi) = \sum_{\beta} (\delta_{\alpha\beta} + \eta_{\alpha\beta}^T) X_{0\beta}(\chi) \quad \text{éq. (III-16)}$$

$\sum_{\beta} \eta_{\alpha\beta}^T X_{0\beta}(\chi)$ représente le déplacement provoqué par l'expansion thermique. On doit donc remplacer dans l'équation (III-9) le déplacement $u_{\alpha}(\chi)$ par :

$$\tilde{u}_{\alpha}(\chi) + \sum_{\beta} \eta_{\alpha\beta}^T X_{0\beta}(\chi) \quad \text{éq. (III-17)}$$

Les $\tilde{u}_{\alpha}(\chi)$ représentent les déplacements des ions par rapport à la nouvelle configuration d'équilibre définie par l'équation (III-16).

En fait, la déformation due à l'expansion thermique étant homogène, les déplacements des ions deviennent de plus en plus importants au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'origine et les conditions périodiques de Born - Von Karman ne sont plus satisfaites^(III-61). On doit donc développer l'énergie potentielle non en série des déplacements, mais en série des déplacements relatifs^(II-5) :

$$\begin{aligned} u_{\alpha}(\chi_1, \chi_2) &= u_{\alpha}(\chi_1) - u_{\alpha}(\chi_2) \\ &= \tilde{u}_{\alpha}(\chi_1, \chi_2) + \sum_{\beta} \eta_{\alpha\beta}^T X_{0\beta}(\chi_1, \chi_2) \end{aligned} \quad \text{éq. (III-18)}$$

Le Hamiltonien anharmonique apparaît comme une série double des puissances de $A_j^{(k)}$ et $\eta_{\alpha\beta}^T$, les opérateurs $A_j^{(k)}$ étant reliés aux $\tilde{u}_{\alpha}(\chi_1, \chi_2)$ par :

$$\tilde{U}_\alpha(\chi_1, \chi_2) = \sum_{\vec{k}_j} \left[\frac{\hbar}{2N\omega_j(\vec{k})} \right]^{1/2} A(\vec{k}_j) \left[\frac{e_\alpha(\chi_1 | \vec{k}_j)}{(m_{\chi_1})^{1/2}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{X}_0(\chi_1) - \frac{e_\alpha(\chi_2 | \vec{k}_j)}{(m_{\chi_2})^{1/2}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{X}_0(\chi_2) \right]$$

éq. (III-19)

Lorsque les ions occupent des positions particulières dans la cellule primitive et lorsque la déformation est isotrope, les termes du développement d'ordre un en $A(\vec{k}_j)$ sont nuls, de sorte qu'à l'ordre le plus bas en $\eta_{\alpha\beta}^T$ le Hamiltonien anharmonique a pour expression :

$$H_A = \sum_{\substack{\vec{k}_j, \vec{k}_2 \\ \alpha\beta}} V_{\alpha\beta}(\vec{k}_j, \vec{k}_2) A(\vec{k}_j) A(\vec{k}_2) \eta_{\alpha\beta}^T + \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 \\ j_1, j_2, j_3}} V^{(3)}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) A(\vec{k}_1) A(\vec{k}_2) A(\vec{k}_3) \\ + \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4 \\ j_1, j_2, j_3, j_4}} V^{(4)}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4) A(\vec{k}_1) A(\vec{k}_2) A(\vec{k}_3) A(\vec{k}_4) + O(\eta_{\alpha\beta}^T \eta_{\gamma\delta}^T)$$

éq. (III-20)

Nous donnons la forme explicite du coefficient du premier terme du membre de droite, qui nous servira par la suite :

$$V_{\gamma\delta}(\vec{k}_j, \vec{k}_j) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_2, l_3 \\ \chi_1, \chi_2, \chi_3 \\ \alpha\beta}} \left[\frac{\hbar^2}{2^2 \omega_{j_1}(\vec{k}_1) \omega_{j_2}(\vec{k}_2)} \right]^{1/2} (m_{\chi_1} m_{\chi_2})^{-1/2} \\ \times \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & l_2 & l_3 \\ \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 \end{pmatrix} e_\alpha(\chi_1 | \vec{k}_1) e_\beta(\chi_2 | \vec{k}_2) X_{0\delta} \begin{pmatrix} 0 & l_3 \\ \chi_1 & \chi_3 \end{pmatrix} \exp i \vec{k} \cdot \vec{X}_0(\chi_1, \chi_2)$$

éq. (III-21)

La sommation sur l_1 a disparu dans $V_Y \delta$, faisant apparaître une fonction de Dirac $\delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2)$ limitant dans H_A la sommation aux vecteurs d'onde $\vec{k} = \vec{k}_1 = -\vec{k}_2$.

(ii) L'état thermodynamique du cristal étant spécifié macroscopiquement par les variables d'état V et T , la fonction énergie libre F apparaît adaptée à la description des propriétés thermodynamiques du cristal. Elle s'exprime en fonction de Z , la fonction de partition du système, selon :

$$F = - \frac{1}{\beta} \text{Log } Z \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k T} \quad \text{éq. (III-22)}$$

La fonction de partition est elle-même donnée par :

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta H} \quad \text{éq. (III-23)}$$

où H est le Hamiltonien total du système, comme du Hamiltonien harmonique H_0 et du Hamiltonien anharmonique H_A . H_0 et H_A ne commutent pas, on introduit l'opérateur de développement $S(\beta, H_0, H_A)$ défini par :

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta (H_0 + H_A)} = e^{-\beta H_0} S(\beta, H_0, H_A) \quad \text{éq. (III-24)}$$

que l'on peut développer en série de la perturbation H_A :

$$S(\beta, H_0, H_A) = \sum_n \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \dots \int_0^\beta \tilde{H}_A(\tau_1) \tilde{H}_A(\tau_2) \dots \tilde{H}_A(\tau_n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad \text{éq. (III-25)}$$

Dans ce développement, les opérateurs H_A sont écrits dans la représentation d'interaction :

$$\tilde{H}_A(\tau) = e^{\tau H_0} H_A e^{-\tau H_0} \quad \text{éq. (III-26)}$$

Compte tenu du développement donné par l'équation (III-25), on peut écrire Z sous la forme :

$$Z = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots$$

où

$$Z_0 = \text{Tr}(e^{-\beta H_0})$$

$$Z_1 = - \text{Tr} \left[e^{-\beta H_0} \int_0^\beta e^{\tau H_0} H_A e^{-\tau H_0} d\tau \right] \quad \text{éq. (III-27)}$$

etc...

à partir de laquelle on peut développer F :

$$F \simeq F_0 - \frac{1}{\beta} \left(\frac{Z_1}{Z_0} + \frac{Z_2}{Z_0} + \dots \right) \quad \text{éq. (III-28)}$$

Dans cette expression, F_0 représente l'énergie libre du cristal dans l'approximation harmonique.

On peut employer la technique des diagrammes utilisée dans le calcul des fonctions de Green thermodynamiques à un phonon pour évaluer $S(\beta, H_0, H_A)$. L'énergie libre s'exprime alors en fonction de la somme L de tous les diagrammes connexes qui ne comportent pas de lignes externes de phonons^(II-2).

$$F = F_0 - \frac{L}{\beta} \quad \text{éq. (III-29)}$$

Nous avons représenté sur la figure (III-24) les diagrammes qui contribuent à F à l'ordre le plus bas : (a) représente F_0 , (b) et (c) correspondent respectivement aux termes d'ordre cubique (pris au second ordre) et quartique du développement de H_A ; enfin (d) est relatif au terme d'expansion thermique apparaissant dans H_A à l'ordre le plus bas.

Les contributions des différents diagrammes ont été calculées par Cowley^(II-2) et conduisent au développement suivant de F :

$$F = \bullet + \overset{\tau}{\eta}_{\alpha\beta} \text{ (loop) } + \text{ (figure-eight) } + \text{ (lens) } + \dots \quad \text{eq. (III-30)}$$

$$\bullet = \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{k}, j} \text{Log} \left[2 \text{sh} \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_j(\vec{k}) \right) \right]$$

$$\overset{\tau}{\eta}_{\alpha\beta} \text{ (loop) } = \sum_{\vec{k}, j} \left[2 \bar{n}(\vec{k}_j) + 1 \right] \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} \left(\vec{k}_j - \vec{k}_j \right) \overset{\tau}{\eta}_{\alpha\beta}$$

$$\text{figure-eight} = 3 \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2 \\ j_1, j_2}} v^{(4)} \begin{pmatrix} \vec{k}_1 - \vec{k}_1 & \vec{k}_2 - \vec{k}_2 \\ j_1 & j_1 & j_2 & j_2 \end{pmatrix} \left[2 \bar{n} \begin{pmatrix} \vec{k}_1 \\ j_1 \end{pmatrix} + 1 \right]$$

$$\text{lens} = -\frac{6}{\hbar} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2 \\ j_1, j_2}} v^{(3)} \begin{pmatrix} \vec{k}_1 & \vec{k}_2 & \vec{k}_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} v^{(3)} \begin{pmatrix} -\vec{k}_1 & -\vec{k}_2 & -\vec{k}_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} \left\{ \frac{[\bar{n}(\vec{k}_1) + 1][\bar{n}(\vec{k}_2) + \bar{n}(\vec{k}_3) + 1] - \bar{n}(\vec{k}_2)\bar{n}(\vec{k}_3)}{\omega_{j_1}(\vec{k}_1) + \omega_{j_2}(\vec{k}_2) + \omega_{j_3}(\vec{k}_3)} \right.$$

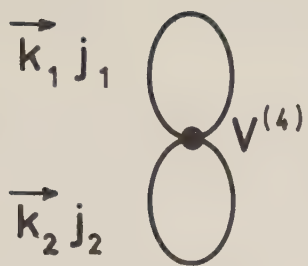
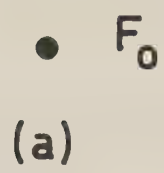
$$\left. + 3 \frac{\bar{n}(\vec{k}_1)\bar{n}(\vec{k}_2) + \bar{n}(\vec{k}_1)\bar{n}(\vec{k}_3) - \bar{n}(\vec{k}_2)\bar{n}(\vec{k}_3) + \bar{n}(\vec{k}_1)}{\omega_{j_2}(\vec{k}_2) + \omega_{j_3}(\vec{k}_3) - \omega_{j_1}(\vec{k}_1)} \right\}$$

Dans ces expressions, $\omega_j(\vec{k})$ représente la fréquence du mode j de vecteur d'onde $\vec{k}$ dans l'approximation harmonique, $\bar{n}(\vec{k})$ le facteur de Bose correspondant.

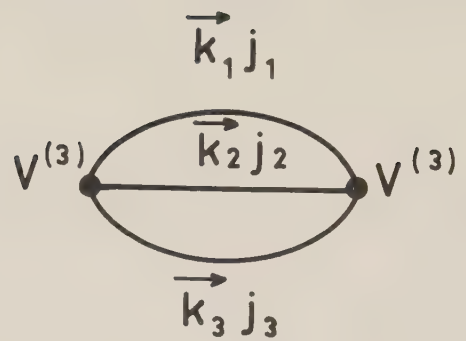
(iii) Dans le cas des cristaux à symétrie cubique, le tenseur de déformation $\overset{T}{\eta}_{\alpha\beta}$ se réduit à un scalaire proportionnel à la dilatation thermique :

$$\overset{T}{\eta}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \delta_{\alpha\beta}$$

La variation d'énergie libre ΔF due à la variation de volume s'écrit donc,



(b)



(c)



(d)

Fig. III-24

à l'ordre le plus bas :

$$\Delta F = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \sum_{\vec{k}_j} \left[2\bar{n} \left(\frac{\vec{k}}{j} \right) + 1 \right] \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} \left(\frac{\vec{k}}{j} - \frac{\vec{k}}{j} \right) \delta_{\alpha\beta} \quad \text{éq. (III-31)}$$

Comme nous allons le montrer, c'est d'ailleurs la forme que prend la variation d'énergie libre due à la variation de volume dans l'approximation quasi-harmonique de Liebfried et Ludwig^(II-1), ou l'approximation pseudo-harmonique de Cowley^(II-2). Dans l'une ou l'autre de ces approximations, le cristal apparaît comme une assemblée d'oscillateurs indépendants dont les fréquences présentent par rapport aux fréquences harmoniques $\omega \left(\frac{\vec{k}}{j} \right)$ un glissement $\Delta^T \omega \left(\frac{\vec{k}}{j} \right)$ provoqué par l'expansion thermique et donné par :

$$\Delta^T \omega \left(\frac{\vec{k}}{j} \right) = \frac{2}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} \left(\frac{\vec{k}}{j} - \frac{\vec{k}}{j} \right) \eta_{\alpha\beta}^T = -\frac{2}{3\hbar} \frac{\Delta V}{V} \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} \left(\frac{\vec{k}}{j} - \frac{\vec{k}}{j} \right) \delta_{\alpha\beta} \quad \text{éq. (III-32)}$$

La variation en fonction du volume de l'énergie libre d'une assemblée d'oscillateurs indépendants est celle qui nous a permis d'introduire le paramètre de Grüneisen :(Cf. éq. (II-9))

$$\Delta F = \Delta \left\{ \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{k}_j} L \operatorname{sh} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_T \left(\frac{\vec{k}}{j} \right) \right] \right\} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\vec{k}_j} \left[2\bar{n} \left(\frac{\vec{k}}{j} \right) + 1 \right] \Delta^T \omega \left(\frac{\vec{k}}{j} \right) \quad \text{éq. (III-33)}$$

Cette expression peut être explicitée en tenant compte de l'équation (III-32) selon

$$\Delta F = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \sum_{\vec{k}_j} \left[2\bar{n} \left(\frac{\vec{k}}{j} \right) + 1 \right] \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} \left(\frac{\vec{k}}{j} - \frac{\vec{k}}{j} \right) \delta_{\alpha\beta} \quad \text{éq. (III-34)}$$

Cette identité des équations (III-31) et (III-34) nous autorise à écrire, compte tenu de l'équation (II-9) :

$$\gamma_j(\vec{k}) = - \frac{2}{3\hbar \omega_j(\vec{k})} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} \begin{pmatrix} \vec{k} - \vec{k} \\ j \quad j \end{pmatrix} \quad \text{éq. (III-35)}$$

En remplaçant $V_{\alpha\alpha}$ par son expression (Cf. éq. (III-21)), le paramètre de Grüneisen s'écrit :

$$\gamma_j(\vec{k}) = - \frac{1}{6\omega_j^2(\vec{k})} \sum_{\substack{l_2 l_3 \\ \chi_1 \chi_2 \chi_3 \\ \alpha \beta \gamma}} (m_{\chi_1} m_{\chi_2})^{-1/2} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 \ l_2 \ l_3 \\ \chi_1 \ \chi_2 \ \chi_3 \end{pmatrix} e_{\alpha}(\chi_1 | \vec{k} | j) e_{\beta}(\chi_2 | -\vec{k} | j) \\ \times X_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} 0 \ l_3 \\ \chi_1 \ \chi_3 \end{pmatrix} \exp i \vec{k} \cdot \vec{X}_0 \begin{pmatrix} 0 \ l_2 \\ \chi_1 \ \chi_2 \end{pmatrix} \quad \text{éq. (III-36)}$$

De par leur définition même, les coefficients $\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} l_1 \ l_2 \ l_3 \\ \chi_1 \ \chi_2 \ \chi_3 \end{pmatrix}$ sont symétriques par rapport aux groupes d'indices $(\alpha \ l_1 \ \chi_1)$, $(\beta \ l_2 \ \chi_2)$, $(\gamma \ l_3 \ \chi_3)$. Les propriétés de symétrie du groupe d'espace du cristal, celles d'invariance par translation, permettent de réduire le nombre de coefficients indépendants, qui demeure néanmoins considérable. On est donc amené à adopter une forme explicite du potentiel des ions. Il est très souvent admis, et c'est l'hypothèse de Jex, que les interactions entre ions sont centrales. Dans ce cas, les interactions entre deux ions donnés dépendent seulement de deux paramètres qui sont fonctions des dérivées d'ordre un, deux et trois du potentiel.

Dans ses calculs, Jex suppose négligeables les dérivées d'ordre un et deux devant celles d'ordre trois de sorte qu'il lui suffit d'un seul paramètre pour spécifier les interactions entre deux ions donnés. Son modèle, tenant en compte les interactions entre premiers et seconds plus proches voisins, fait donc intervenir deux paramètres : les dérivées d'ordre trois du potentiel évaluées aux distances des premiers et seconds voisins. Ces paramètres sont ajustés de façon à rendre compte le mieux possible de la valeur expérimentale du paramètre de Grüneisen moyen mesuré par H. Ibach^(III-62).

Nous reproduisons sur la figure (III-25) les paramètres de Grüneisen de

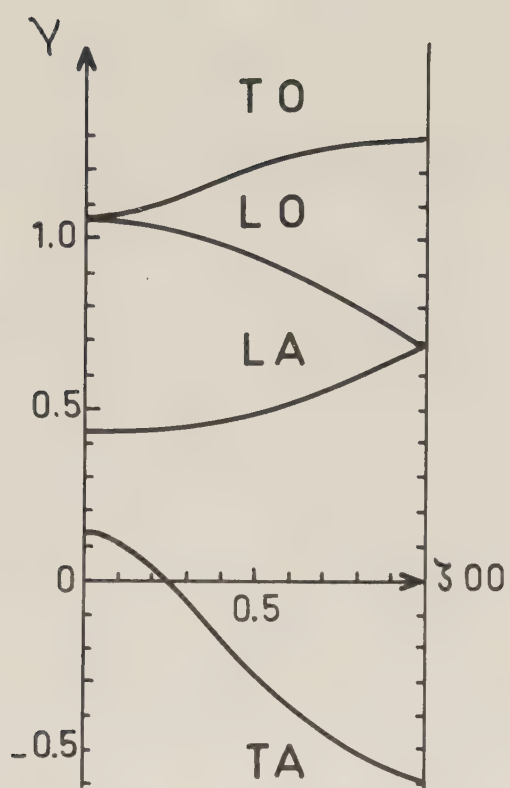


Fig.III-25

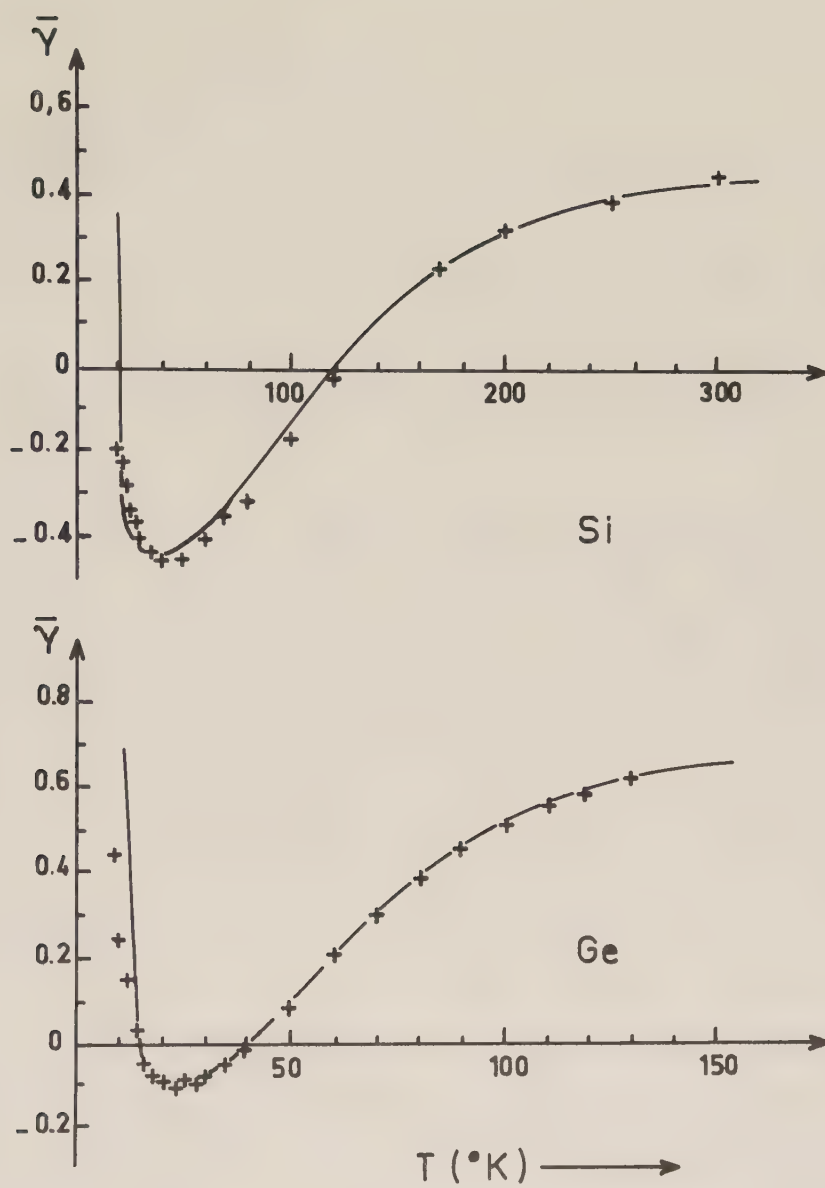


Fig. III-26

mode ainsi calculés en tous les points de la zone de Brillouin dans la direction (100). La valeur obtenue par voie théorique pour le mode transverse acoustique au point X est :

$$\gamma_{TA}(X) = -0,6$$

dont la valeur s'avère bien plus faible que celle que nous avons déterminée expérimentalement.

Cette dernière est, comme nous l'avons déjà souligné, entachée d'une grande incertitude. Il faudrait pouvoir suivre l'évolution en fonction de la pression de la structure correspondant au $2TA(X)$ sur un spectre suffisamment intense. A cet égard, les expériences récentes d'effet Raman résonant sur Si^(III-63) au voisinage du gap indirect le long de la direction (100) de la zone de Brillouin semblent très prometteuses.

Par ailleurs, on constate en comparant les coefficients d'expansion thermique dans Ge et Si, tous deux négatifs à basse température, que la valeur absolue minimale dans Si est bien supérieure à celle dans Ge. Nous reproduisons sur la figure (III-26) les résultats expérimentaux de Ibach^(III-62) pour Ge et de Carr. et al^(III-64) pour Si relatifs au paramètre de Grüneisen moyen $\bar{\gamma}$. La valeur minimale atteinte par $\bar{\gamma}$ est -0,45 dans Si au lieu de -0,1 dans Ge. Il n'est donc pas impossible, au vue de ces résultats, et compte tenu de la relation entre paramètre de Grüneisen moyen et paramètres de mode, que la valeur absolue du paramètre du mode TA(X) calculé par Jex dans Si ($|\gamma_{TA}(X)| = 0,6$) soit trop faible comparée à celle ($|\gamma_{TA}(X)| = 0,25$) calculée dans Ge.

Enfin, signalons que la règle de somme $\sum_j \omega_j(\vec{k}) \gamma_j(\vec{k}) = C$ (Cf. éq.(III-1)) ne nous est d'aucun recours pour décider si la valeur que nous avons déterminée expérimentalement pour $\gamma_{TA}(X)$ est trop élevée, ou celle calculée par Jex trop faible ; en effet, la sensibilité de cette somme à la valeur de $\gamma_{TA}(X)$ s'avère nulle, la contribution de $\gamma_{TA}(X)$ étant pondérée par le carré de la fréquence du mode correspondant dont on sait qu'elle est très faible comparée aux fréquences des autres modes en X.

BIBLIOGRAPHIE (Chapitre III)

- III - 1 P.W. Brigdman : Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 47 347 (1912)
- III - 2 J.B. Renucci, M.A. Renucci et M. Cardona : Solid State Comm. 9 1651 (1971)
- III - 3 M.A. Renucci, J.B. Renucci et M. Cardona dans "Light Scattering in Solids" (édité par M. Balkanski - Flammarion Paris 1971 p. 326)
- III - 4 C. Kittel : Introduction to Solid State Physics, 3rd édition (J. Wiley & sons, New York N.Y. 1967) p. 125
- III - 5 C.J. Buchenauer, F. Cerdeira et M. Cardona : même source que réf. III-3 p. 234
- III - 6 G. Nelin et G. Nilson : Phys. Rev. B 5 3151 (1972)
- III - 7 B.N. Brockhouse et P.K. Iyengar : Phys. Rev. 111 747 (1958)
- III - 8 J.B. Renucci, W. Richter, M. Cardona : à paraître
- III - 9 J.E. Smith Jr., M.H. Brodsley, B.L. Crowder, M.I. Nathan et A. Pinczuk : Phys. Rev. Letters 26 642 (1971)
- III - 10 M. Wihl, M. Cardona et J. Tauc dans "Proc. 4th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond." édité par M. Cohen et G. Lucovsky. J. non Cryst. Sol. 8-10 172 (1972).
- III - 11 W. Richter, J.B. Renucci et M. Cardona : Phys. Stat. Sol. (b) 56 223 (1973)
- III - 12 P. Grosse : "Die Festkörpereigenschaften von Tellur" - Springer Tracts in Modern Physics n° 48 p. 59.

- III - 13 A. Von Hippel : J. of Chem. Phys. 16 372 (1948)
- III - 14 M. Hortal et A.J. Leadbetter : J. Phys. C. Solid State Physics 5
2120 (1972)
- III - 15 T.G. Gibbons Phys. Rev. B7 1410 (1973)
- III - 16 R.S. Caldwell et H.Y. Fan : Phys. Rev. 114 664 (1959)
- III - 17 M. Hulin : Ann. Phys. (France) 8 647 (1963)
Lattices Dynamics - Pergamon Press, Oxford (1965) p. 135
- III - 18 R. Geick, M. Schröder et J. Stuke : Phys. Stat. Sol. 24 99 (1967)
- III - 19 G. Lucovsky, R.C. Keezer et E. Burstein : Solid State Commun. 5
439 (1967)
- III - 20 P. Grosse, M. Lutz et W. Richter : Solid State Commun 5 99 (1967)
- III - 21 G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor, G.B. Wright et R.G. Keezer :
Solid State Commun. 5 113 (1967)
- III - 22 A.S. Pine, G. Dresselhaus : Phys. Rev. B4 356 (1971)
- III - 23 W. Richter : Proc of the 11th Int. Conf. on the Physics of Semiconduc-
tors, Warsaw, Poland 1972 (P.W.N. Polish Scientific Publishers, Warsaw
1972)
- III - 24 G. Lucovsky : Phys. Stat. Sol. (b) 49 633 (1972)
- III - 25 T. Nakajama, Y. Ikeda et A. Odajima : J. Phys. Soc. Japan 30 885 (1971)
- III - 26 T. Nakajama et A. Odajima : J. Phys. Soc. Japan 33 12 (1972)
- III - 27 J. Stuke : "The Physics of Selenium and Tellurium" édité par W.C. Cooper,
Pergamon Press, Oxford 1969 p. 3

- III - 28 J.C. Jamieson et D.B. Mc Whan : J. of Chem. Phys. 43 1149 (1965)
- III - 29 D.R. Mc Cann et L. Cartz : J. of Chem. Phys. 56 255 (1965)
- III - 30 P. Gspan, R. Drope et P. Grosse : Verhandl. D.P.G. VI 5, 286 (1970)
- III - 31 J.B. Renucci, W. Richter et M. Cardona : à paraître
- III - 32 R.N. Zitter : "Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors"
édité par D.L. Carter et R.T. Bate (Pergamon Press New York 1971)
p. 285
- III - 33 G.V. Burton et S. Weintraub : J. Phys. C. Solid State Physics 2 116
(1969)
- III - 34 R.R. Pawar et V.T. Deshpande : J. of Mat. Science 6 1061 (1970)
- III - 35 G.K. White : J. Phys. C. Solid State Physics 5 2731 (1972)
- III - 36 J.L. Yarnell, J.L. Warren, R.G. Wenzel et S.H. Koenig : I.B.M.
J. Res. Dev. 8 234 (1964)
- III - 37 D.B. Smith : Los Alamos Scientific Laboratory Report LA - 3713 (1967)
- III - 38 J. Sosnowski, S. Bednarski et A. Czachor : Proc. 4th Symposium on
Neutron Inelastic Scattering Vol 1 (Vienne IAEA) p. 157 (1968)
- III - 39 R.E. Mc Farlane : même source que III-32 p. 289
- III - 40 A. Czachor, A. Rajca, J. Sosnowski et A. Pindor : Acta Physica Polonica
A43 37 (1973)
- III - 41 R.I. Sharp et E. Warming : J. Phys. F. : Metal Physics 1 570 (1971)
- III - 42 R.W.G. Wyckoff : Crystal structures, Interscience Publishers, New York,
(1960) Vol 1

- III - 43 C.S. Barrett, P. Cucka et K. Haefner : Acta Cryst. 16 451 (1963)
- III - 44 P. Cucka et C.S. Barrett : Acta Cryst. 15 865 (1962)
- III - 45 B.A. Weinstein, J.B. Renucci et M. Cardona : Solid State Commun. 12 473 (1973)
- III - 46 B.A. Weinstein et M. Cardona : Solid State Commun. 10 961 (1972)
- III - 47 J.L. Yarnell, J.L. Warren, R.G. Wenzel et P.J. Dean : Proc. 4th Symposium on Neutron Inelastic Scattering (Vienne IAEA) p. 301 (1968)
- III - 48 P.A. Temple et C.E. Hathaway : Phys. Rev. 7B 3685 (1973)
- III - 49 B.A. Weinstein et M. Cardona : Phys. Rev. 7B 2545 (1973)
- III - 50 J.F. Scott, T.C. Damen, R.C.C. Leite et W.T. Silfvast : Solid State Comm. 7 953 (1969)
- III - 51 B.A. Weinstein et M. Cardona : Phys. Rev. B8 2795 (1973)
- III - 52 R. Weil et W.O. Groves : J. Appl. Phys. 39 4049 (1968)
- III - 53 G. Dolling : Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids - Vol II (IAEA Vienne 1963) p. 37
- III - 54 Y.C. Hsieh : J. Chem. Phys. 22 306 (1954)
- III - 55 W. Cochran : Proc. Roy. Soc. (London) A 253 260 (1959)
- III - 56 H.L. Mc Murry, A.W. Solbrig Jr, J.K. Boyter et C. Noble :
- III - 57 B.D. Singh et B. Dayal : Phys. Stat. Sol. 38 141 (1970)
- III - 58 A.W. Solbrig : J. Phys. Chem. Solids 32 1761 (1971)

- III - 59 R. Tubino, L. Piseri, G. Zerbi : J. Chem. Physics 56 (1022) (1972)
- III - 60 W. Cochran et R.A. Cowley : Handbuch der Physik XXV 2a (1967)
- III - 61 M. Born et K. Huang : réf. (O-1) p. 308
- III - 62 H. Ibach : Phys. Stat. Sol. 31 625 (1969)
- III - 63 P.B. Klein, H. Masui, Jin-Joo Song et R.K. Chang "Solid state Commun.
(à paraître)
- III - 64 R.H. Carr, R.D. Mc Cammon et G.K. White : Phil. Mag. 12 157 (1965)

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA RESONANCE DANS LES SPECTRES RAMAN

Nous allons aborder dans ce chapitre le second aspect de notre travail, l'étude des interactions électron-phonon par diffusion Raman résonnante.

Nous consacrons un premier paragraphe à l'exposé des bases théoriques utiles à l'interprétation de nos résultats, et des précautions nécessaires dans l'exploitation d'une expérience de diffusion Raman résonnante. La commercialisation des lasers ioniques (Ar^+ , Kr^+) et des lasers à colorants a rendu possible l'étude de l'effet Raman résonnant dans des matériaux de plus en plus nombreux. Nous ne passerons pas en revue tous les détails d'une littérature devenue abondante sur ce sujet, en renvoyant aux articles de synthèse de Cardona^(I-5) et de Pinczuk et Burstein^(IV-1). Nous aurons d'ailleurs l'occasion de discuter de certains résultats récents à propos de nos propres résultats expérimentaux.

Le second paragraphe traite de l'effet Raman résonnant observé sur les spectres du premier ordre dans As, Sb et Bi tandis que le dernier paragraphe rend compte de notre étude de la résonance sur les spectres du premier et du second ordre dans Si.

I - L'EFFET RAMAN RESONNANT

L'étude de l'effet Raman résonnant consiste à suivre, dans un domaine de fréquence déterminé, les variations du tenseur de Raman avec la fréquence de la lumière excitatrice.

A - Rappels théoriques

Nous allons rappeler la théorie de Loudon^(I-4) de la diffusion Raman du premier ordre dans les cristaux semiconducteurs par les phonons optiques. L'hypothèse de Loudon consiste à supposer que la diffusion Raman se produit au cours d'un processus comportant trois étapes ; le calcul de la section efficace de diffusion s'effectue en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps, au

troisième ordre.

1 - Description des processus de diffusion

La fréquence de la lumière dans le domaine du visible et même de l'infrarouge accessible aux lasers utilisés étant bien supérieure à celle des phonons étudiés (de deux ordres de grandeur en moyenne), la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible ; l'interaction photon-phonon s'effectue donc par l'intermédiaire des électrons du cristal, de sorte que la structure électronique du solide étudié doit être prise en compte. Le processus de diffusion Raman comporte donc les trois étapes suivantes : une interaction photon incident-électron avec création d'une paire électron-trou, une diffusion de celle-ci par le phonon mis en jeu, enfin une interaction électron-photon diffusé avec annihilation de la paire électron-trou, le cristal revenant à son état électronique fondamental. Dans le cadre de la théorie de Loudon, la paire électron-trou est considérée comme libre et le couplage photon-électron suffisamment faible pour être traité par une théorie de perturbation. Ce dernier point paraît discutable lorsque l'on s'approche des conditions de résonance, c'est-à-dire lorsque la fréquence de la radiation excitatrice est voisine de celle d'une transition électronique. Il serait plus correct dans ce cas de traiter le problème en termes de polaritons^(IV-2).

Nous avons représenté sur les figures (IV-1) et (IV-2) les différentes transitions électroniques à envisager si l'on considère comme libre la paire électron-trou^(IV-3). On sait que cette approximation, valable dans le cas des semiconducteurs IV et III-V, ne l'est plus pour les semiconducteurs II-VI où l'on doit tenir en compte les effets excitoniques^(IV-4).

Analysons ces diverses transitions affectées d'un numéro libellant l'ordre dans lequel elles s'effectuent. Le solide est initialement dans son état électronique de base $|o\rangle$ où tous les états de valence sont occupés, les états de conduction vides.

(i) La transition ① consiste en une transition électronique directe d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. La paire électron-trou est alors dans l'état $|a\rangle$.

(ii) La transition ② est relative soit à la diffusion intrabande d'un électron (figure IV-1 (a)) ou d'un trou (figure IV-1 (b)), soit à la diffusion interbande d'un électron (figure IV-2 (a)) ou d'un trou (figure IV-2 (b)), amenant la paire électron-trou dans l'état $|b\rangle$.

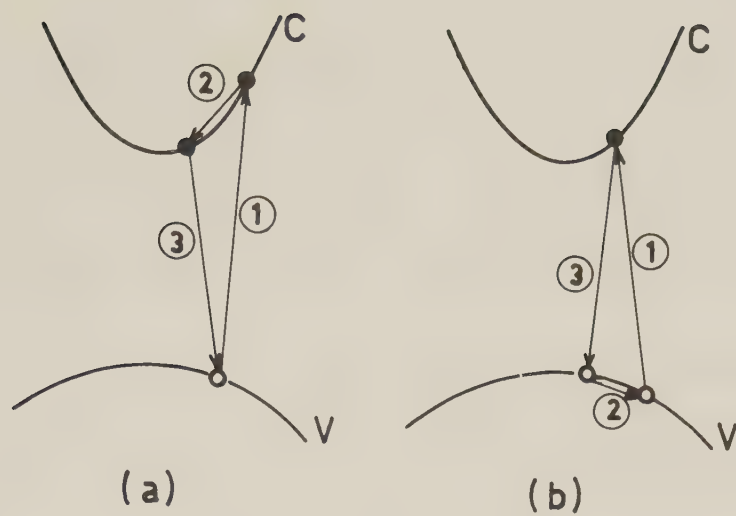


Fig. IV-1

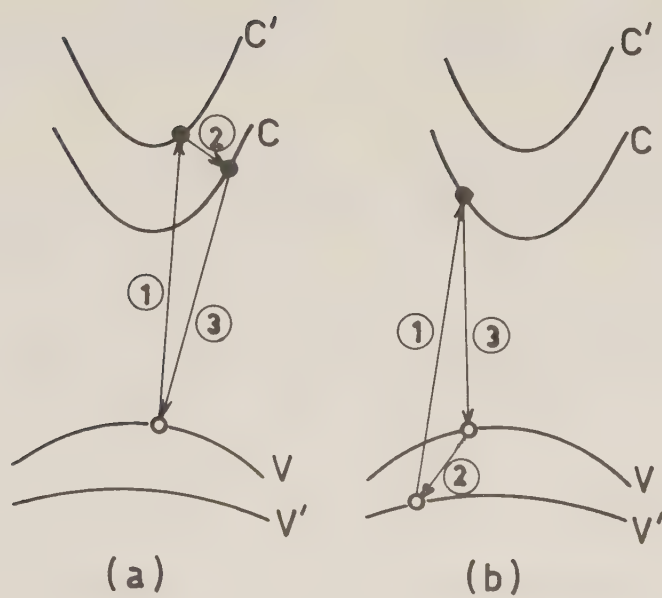


Fig. IV-2

(iii) La transition ③ correspond à une recombinaison de la paire électron-trou, le solide revenant à son état électronique fondamental $|0\rangle$.

L'énergie est globalement conservée au cours du processus de diffusion, alors qu'il y a conservation du pseudo-moment à chaque étape du processus.

Les processus de diffusion représentés sur la figure(IV-1) dans lesquels la transition ② est une transition intrabande reçoivent la dénomination de processus à deux bandes, tandis que ceux de la figure(IV-2), où la transition ② est interbande, sont appelés processus à trois bandes.

Remarquons que les transitions ① ② et ③ ne s'effectuant pas selon un ordre chronologique donné, il existe six processus Stokes (ou anti-Stokes) possibles selon la chronologie adoptée. La figure(IV-3) représente les six processus Stokes correspondant à la diffusion d'un électron. La diffusion d'un trou se produirait au cours de six processus analogues aux précédents.

2 - Calcul du taux de diffusion

Un traitement de perturbation dépendant du temps, au troisième ordre, permet de calculer l'élément de matrice de transition entre états initial et final du système total (excitations électroniques + photons + phonons) pour l'un quelconque des processus de diffusion envisagé. Ainsi, pour le processus Stokes correspondant au diagramme (a) de la figure(IV-3), cet élément de matrice s'écrit :

$$\langle i | \mathcal{E} | f \rangle = - \frac{1}{(i\hbar)^3} \delta(\omega_d + \Omega - \omega_i) \sum_{ab} \frac{\langle n_i - 1, 1, n_o + 1, 0 | H_{ER} | b, n_o + 1, 0, n_i - 1 \rangle}{(\omega_b + \Omega - \omega_i)}$$

$$\times \frac{\langle n_i - 1, 0, n_o + 1, b | H_{EL} | a, n_o, 0, n_i - 1 \rangle \langle n_i - 1, 0, n_o, a | H_{ER} | 0, n_o, 0, n_i \rangle}{(\omega_a - \omega_i)}$$

éq. (IV-1)

Dans cette expression, H_{ER} est le Hamiltonien d'interaction électron-rayonnement et H_{EL} le Hamiltonien d'interaction électron-réseau (L pour "lattice", en anglais). On note un état global du système non perturbé :

$$|a, n_o, n_d, n_i\rangle = |a\rangle \otimes |n_o\rangle \otimes |n_d\rangle \otimes |n_i\rangle \quad \text{où}$$

$|a\rangle$ est un état de paire électron-trou, d'énergie $\hbar\omega_a$

$|n_d\rangle$ un état du rayonnement diffusé, de fréquence ω_d

$|n_o\rangle$ un état vibratoire du cristal, de fréquence Ω

$|n_i\rangle$ un état du rayonnement incident, de fréquence ω_i

Ces trois derniers états sont écrits en représentation "nombre d'occupation".

Le calcul des éléments de matrice $\langle i | \mathcal{E} | f \rangle$ s'effectue dans le cadre des approximations suivantes :

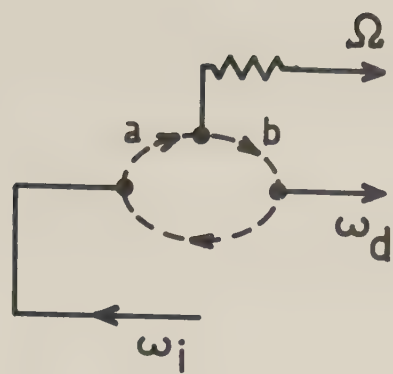
(i) Les états électroniques sont traités dans l'approximation à un corps.

(ii) L'interaction électron-rayonnement est envisagée de manière semi-classique, et dans l'approximation dipolaire. Les éléments de matrice correspondant sont ceux des opérateurs $\vec{p} \cdot \vec{e}_i$ et $\vec{p} \cdot \vec{e}_d$ entre états d'excitations électroniques du cristal, où $\vec{e}_i$ et $\vec{e}_d$ sont les vecteurs unitaires de polarisation des rayonnements incident et diffusé et $\vec{p}$ l'opérateur pseudomoment de l'électron.

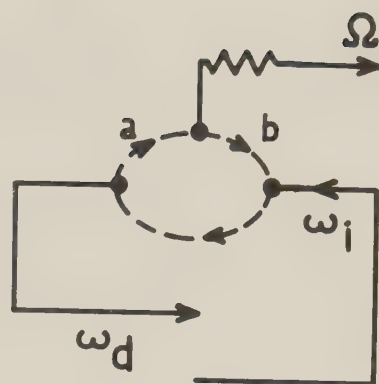
(iii) L'excitation d'un phonon dans le cristal provoque un déplacement des atomes qui perturbe le potentiel des électrons du cristal. Dans les cristaux homopolaires, ce déplacement est l'unique source d'interaction électron-phonon. En ce qui concerne les cristaux polaires, l'excitation des phonons longitudinaux produit un couplage supplémentaire par l'intermédiaire du champ électrique macroscopique de polarisation qu'induit le mouvement correspondant des atomes. Notre étude ne portant que sur les cristaux homopolaires, nous n'aurons pas à faire intervenir cette interaction de Fröhlich. Bir et Pikus^(IV-5) ont traité le premier type d'interaction dans l'approximation du potentiel de déformation et montré que l'élément de matrice du Hamiltonien d'interaction est linéaire par rapport aux composantes u_α du déplacement relatif des atomes de la cellule origine :

$$\langle a | H_{EL} | b \rangle = \sum_{\alpha} \Xi_{ab}^{\alpha} \frac{\overline{u_{\alpha}}}{a}$$

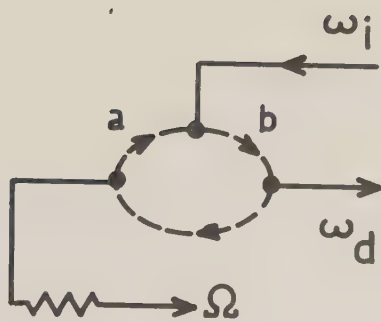
où a est le paramètre cristallin et Ξ_{ab} le potentiel de déformation, élément de



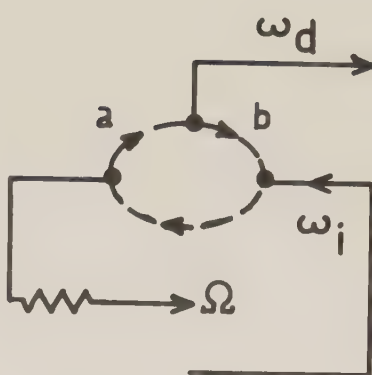
(a)



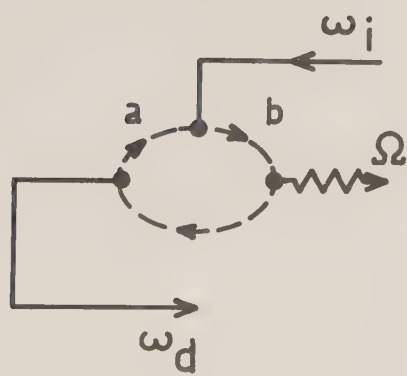
(b)



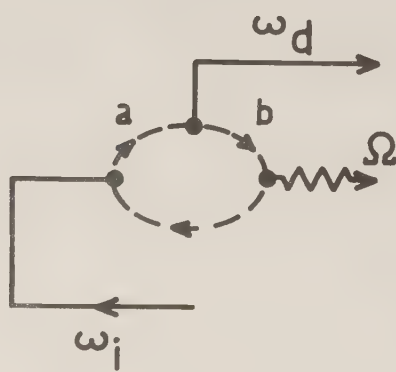
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. IV-3

matrice de la dérivée du potentiel périodique perturbé par rapport à u_{α} .

On définit^(I-4) le taux de diffusion Raman S comme le rapport du nombre N_d de photons diffusés, par unités de surface, de temps*, au nombre N_i de photons incidents, par unités de surface et de temps. Dans le cas des cristaux transparents du type diamant ou zincblende à deux atomes par cellule primitive, Loudon donne pour S l'expression suivante^(IV-4) :

$$S = \frac{e^4 L V (n_o + 1) \omega_d}{2\hbar^3 m^4 a^2 M N c^4 \Omega \omega_i} \left| \vec{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_s \right|^2 \quad \text{éq. (IV-2)}$$

dans laquelle on a représenté par

e la charge de l'électron

m la masse de l'électron

$M = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{-1}$ la masse réduite des deux atomes de la cellule primitive, de masses respectives M_1 et M_2 .

V le volume du cristal

L l'épaisseur du cristal prenant part à la diffusion

N le nombre de cellules primitives du cristal

n_o le facteur de Bose $(e^{\beta\hbar\Omega} - 1)^{-1}$ relatif aux phonons de fréquence Ω

$$\begin{aligned} \text{et} \quad R_{yz}^x = & \frac{1}{V} \sum_{a,b} \frac{p_{ob}^z \overline{\Xi}_{ba}^x p_{ao}^y}{(\omega_b + \Omega - \omega_i)(\omega_a - \omega_i)} + \frac{p_{ob}^y \overline{\Xi}_{ba}^x p_{ao}^z}{(\omega_b + \Omega + \omega_d)(\omega_a + \omega_d)} \\ & + \frac{p_{ob}^z p_{ba}^y \overline{\Xi}_{ao}^x}{(\omega_b + \Omega - \omega_i)(\omega_a + \Omega)} + \frac{p_{ob}^y p_{ba}^z \overline{\Xi}_{ao}^x}{(\omega_b + \Omega + \omega_d)(\omega_a + \Omega)} \\ & + \frac{\overline{\Xi}_{ob}^x p_{ba}^z p_{ao}^y}{(\omega_b + \omega_d - \omega_i)(\omega_a - \omega_i)} + \frac{\overline{\Xi}_{ob}^x p_{ba}^y p_{ao}^z}{(\omega_b + \omega_d - \omega_i)(\omega_a + \omega_d)} \end{aligned}$$

éq. (IV-3)

* et d'angle solide.

R est le tenseur de Raman défini par Loudon et les six termes qui apparaissent dans l'expression de sa composante (yz) correspondant aux six diagrammes de la figure(IV-3).

Précisons les notations adoptées dans l'équation (IV-3) : les indices supérieurs des éléments de matrice p et Ξ indiquent respectivement la direction de polarisation des photons et des phonons, tandis que les indices inférieurs se rapportent aux états de paires électron-trou. En ce qui concerne le tenseur de Raman, l'indice supérieur est relatif à la direction de polarisation des phonons, les indices inférieurs précisent les direction de polarisation des photons incidents et diffusés.

On constate, au vu des différents termes du membre de droite de l'équation (IV-3), que le premier d'entre eux est le plus dispersif ; ses deux dénominateurs peuvent simultanément s'annuler à condition que l'on ait $\omega_i \simeq \omega_d \simeq \omega_a \simeq \omega_b$. Par contre, le second terme ne présente jamais de pôles. On doit cependant le faire intervenir pour rendre compte de la dispersion loin de la résonance. Quant aux quatre autres termes, ils contiennent tous un élément de matrice d'interaction électron-rayonnement entre états électroniques excités du cristal. On peut montrer, moyennant certaines hypothèses (approximation à un corps et schéma à deux bandes), que ces termes sont nuls dans les semiconducteurs du groupe IV, qui possèdent un centre de symétrie, et négligeables dans les semiconducteurs III-V et II-VI à structures de bande analogues. Au voisinage de la résonance, seuls se révèlent importants les processus correspondants au schéma (a) de la figure(IV-3), qu'ils soient à deux ou trois bandes.

En général, la fréquence Ω du phonon mis en jeu étant faible, les processus à deux bandes, qui font intervenir une diffusion intrabande par le phonon, sont plus résonnants que les processus à trois bandes, puisque les deux dénominateurs de leur contribution au tenseur de Raman peuvent simultanément s'annuler. Mais Cerdeira et al. ^(IV-6) ont montré dans Ge la prépondérance des processus à trois bandes. En tout état de cause, la prédominance de l'un des processus par rapport à l'autre dépend essentiellement de l'importance respective des potentiels de déformation correspondants. Dans les processus à deux bandes, ces derniers décrivent une modulation par le phonon du gap au voisinage duquel est étudiée la résonance ; la diffusion par le phonon s'effectue en effet entre états électroniques intermédiaires identiques et donne lieu aux éléments de matrice diagonaux du Hamiltonien H_{EL} . Dans les processus à trois bandes où la diffusion par le phonon s'effectue entre états électroniques intermédiaires appartenant à deux bandes différentes, les

potentiels de déformation apparaissent comme les éléments de matrice non diagonaux de H_{EL} et mesurent le mélange des fonctions d'onde représentant ces états.

3 - Calcul du tenseur de Raman au voisinage de la résonance

Comme nous venons de le souligner, seuls les processus correspondants au schéma (a) de la figure (IV-3) sont importants au voisinage de la résonance. Nous allons analyser séparément les processus à deux et trois bandes.

(i) Processus à deux bandes :

Pinczuk et Burstein^(IV-7) ont calculé le tenseur de Raman en négligeant la dépendance en $\vec{q}$ des états électroniques et en supposant les éléments de matrice p et Ξ constants pour les deux bandes envisagées. Ils en donnent l'expression suivante, valable pour les cristaux cubiques, dans l'approximation quasi-statique :

$$R \simeq \frac{m \omega_i^2}{e^2 \hbar} \frac{d\chi}{d\omega} \frac{d\omega_o}{du} \langle \xi^2 \rangle^{1/2} \quad \text{éq. (IV-4)}$$

Dans cette expression, χ représente le tenseur (qui en l'occurrence se réduit à un scalaire) susceptibilité électronique du matériau étudié, ω_o le gap entre les deux bandes envisagées et u la coordonnée du phonon ; $\frac{d\omega_o}{du}$ apparaît comme le potentiel de déformation décrivant la modulation du gap par le phonon.

(ii) Processus à trois bandes :

Ces processus interviennent lorsque le schéma électronique du cristal révèle une bande très proche en énergie de l'une de celles définissant le gap, et lorsque sa symétrie lui permet d'être couplée par le phonon à la précédente. Ces processus sont responsables de la résonance au voisinage des gaps E_1 et $E_1 + \Delta_1$ dans Ge. Pinczuk et Burstein^(IV-1) ont montré que, dans ce cas, le tenseur de Raman s'écrivait sous la forme :

$$R \propto \frac{\omega_i^2}{\Delta_1} \left\{ [\chi^+(\omega_i) + \chi^+(\omega_d)] - [\chi^-(\omega_i) + \chi^-(\omega_d)] \right\} d \quad \text{éq. (IV-5)}$$

χ^+ et χ^- représentent les contributions à la susceptibilité électronique des deux bandes de valence éclatées par couplage spin-orbite dans la direction (111) de la zone de Brillouin, tandis que d apparaît comme le potentiel de déformation

associé à ce processus. Cerdeira et al. ont pu rendre compte de la résonance au voisinage des gaps E_1 et $E_1 + \Delta_1$ dans Ge en utilisant cette forme du tenseur de Raman.

4 - Conclusion

Une étude détaillée de la résonance s'avère très féconde à maints égards. Elle permet en effet

- l'évaluation de l'importance relative des processus à deux et trois bandes.
- la localisation de points critiques de la structure électronique grâce à l'augmentation du taux de diffusion Raman observée lorsque la fréquence excitatrice égale celle de la transition associée au point critique.
- le calcul des potentiels de déformation mesurant l'interaction électron-phonon au voisinage des points critiques par étude de la dispersion du tenseur de Raman et ajustement des courbes théorique et expérimentale représentatives de cette dispersion. Notons que seules sont accessibles les valeurs relatives de ces constantes de couplage, la mesure absolue d'une intensité Raman s'avérant extrêmement délicate.

B - Détails expérimentaux

Dans une expérience de diffusion Raman, on mesure à l'aide du photomultiplicateur l'intensité de la lumière diffusée dans un domaine de fréquence sélectionné par le spectromètre. Pour atteindre le tenseur de Raman à partir de cette intensité mesurée, il est nécessaire de corriger celle-ci d'un certain nombre de facteurs.

1 - Correction due à l'absorption

Comme nous l'avons précisé, la section efficace de diffusion donnée par l'équation (IV-2) est relative aux cristaux transparents dans le domaine de fréquence envisagé. Compte tenu du fait que $\omega_d \simeq \omega_i$, l'intensité diffusée I s'écrit :

$$I = A I_0 \left| R_{yz}^x \right|^2 \quad \text{éq. (IV-6)}$$

où I_0 représente l'intensité lumineuse sur l'échantillon et A une constante ne

dépendant que de l'échantillon et du phonon mis en jeu.

Dans le cas des cristaux opaques tels que ceux que nous avons étudiés (As, Sb, Bi et Si), on doit tenir compte de l'atténuation dans le cristal de la lumière incidente ainsi que de la lumière diffusée. L'expression de l'intensité diffusée est alors (IV-8)

$$I = A I_0 \left| R_{yz}^x \right|^2 \frac{(1 - R_i)(1 - R_d)}{\alpha_i + \alpha_d} \quad \text{éq. (IV-7)}$$

où $\alpha_{i,d}$ et $R_{i,d}$ sont les coefficients d'absorption et de réflectivité correspondant respectivement aux radiations incidente et diffusée.

2 - Correction due à la fonction de transfert de l'appareil :

Il faut évidemment faire intervenir la fonction de transfert du monochromateur et la fonction de réponse du photomultiplicateur. Si l'on désigne par $f(\omega)$ la fonction de transfert globale de l'appareil, l'intensité mesurée s'écrit :

$$I' = f(\omega_i) I = f(\omega_i) A I_0 \left| R_{yz}^x \right|^2 \frac{(1 - R_i)(1 - R_d)}{\alpha_i + \alpha_d} \quad \text{éq. (IV-8)}$$

Dans les expressions du tenseur de Raman données par les équations (IV-4) et (IV-5), c'est la variation en fonction de la fréquence excitatrice autre que celle relative à ω_i^2 qu'il est important de connaître. C'est d'ailleurs elle qui correspond dans la théorie phénoménologique à la dispersion de la polarisabilité électronique de transition induite par le phonon (Chap. I-§I-B), et que l'on représente graphiquement. Il convient donc d'écrire l'intensité mesurée sous la forme :

$$I' = f(\omega_i) A I_0 \omega_i^4 \left| R_{yz}^x \right|^2 \frac{(1 - R_i)(1 - R_d)}{\alpha_i + \alpha_d} \quad \text{éq. (IV-9)}$$

en introduisant le tenseur $R' \approx \omega_i^{-2} R$

On peut simultanément corriger (IV-9) l'intensité mesurée I' de la fonction de transfert de l'appareil et de la loi en ω_i^4 en rapportant I' à l'intensité Raman diffusée par un échantillon de CaF_2 , à condition de mesurer celle-ci dans les mêmes conditions expérimentales (position de l'échantillon, polarisation des

rayonnements incident et diffusé, fréquence et puissance de la raie excitatrice identiques). Dans le domaine de fréquences envisagé dans nos expériences (de 1,6 à 3,6 eV), la calcite qui présente un gap aux environs de 11 eV est transparente et son tenseur de Raman $\underset{\approx}{R'}$ non dispersif, de sorte que

$$I'_{\text{CaF}_2} = f(\omega_i) A' I_o \omega_i^4 C \quad \text{éq. (IV-10)}$$

où C est la valeur constante de $\left| \underset{\text{yz}}{R'_{\text{x}}} \right|^2 \text{CaF}_2$

On déduit des équations (IV-9) et (IV-10) l'expression suivante de la grandeur à mesurer :

$$\left| \underset{\text{yz}}{R'_{\text{x}}} \right|^2 = K \frac{I'}{I_{\text{CaF}_2}} \frac{\alpha_i + \alpha_d}{(1 - R_i)(1 - R_d)} \quad \text{éq. (IV-11)}$$

Cette expression est celle utilisée pour tracer les courbes de résonance que nous présentons dans les paragraphes suivants.

Nous avons représenté sur la figure (IV-4) la fonction de transfert $f(\omega)$ de l'appareil constitué d'un monochromateur triple Spex 1401, associé à un photomultiplicateur équipé d'un tube RCA C 310-34, pour les directions de polarisation du rayonnement diffusé parallèle et perpendiculaire aux traits du réseau.

II - RESONANCE DES SPECTRES RAMAN DU PREMIER ORDRE DANS As, Sb et Bi ^(IV-10)

Les fréquences des gaps de nombreux semiconducteurs appartenant au domaine du visible et du proche infra-rouge accessible aux lasers ionisés ou à colorants, on conçoit que les premières études d'effet Raman résonnant aient été effectuées sur ces matériaux.

Des effets de résonance analogues devaient pouvoir être observés dans les semimétaux As, Sb et Bi car des mesures optiques ^(IV-11-15) et des calculs de bandes ^(IV-16-18) révèlent de nombreuses structures correspondant à des transitions électroniques situées dans le visible et le proche infra-rouge. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude de la résonance dans ces trois matériaux pour les modes A_{1g} et E_g Raman actifs à $\vec{k} = \vec{0}$.

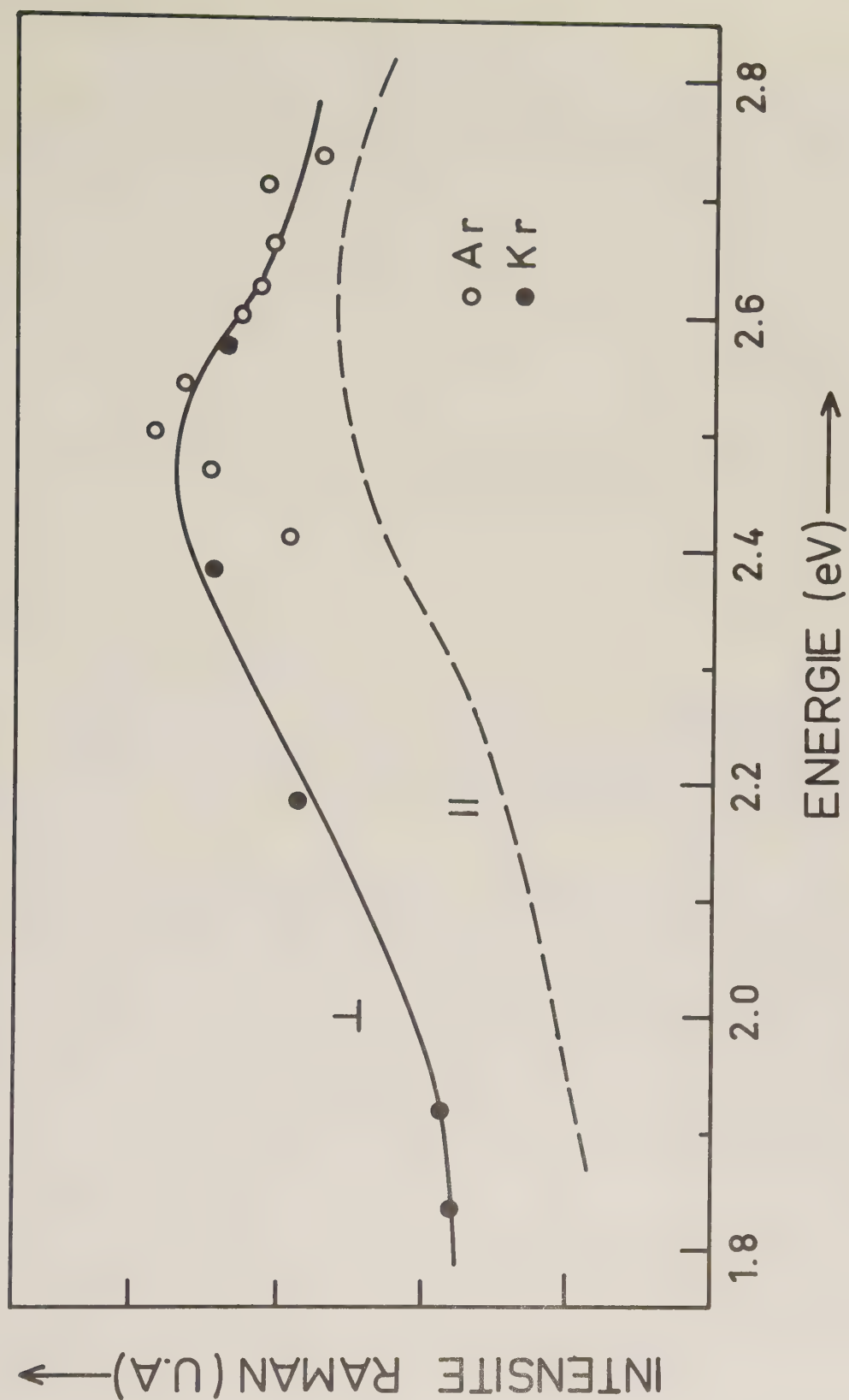


Fig. IV-4

Comme nous l'avons déjà vu (Chap. III § II-c), le mode A_{1g} totalement symétrique est non dégénéré tandis que le mode E_g présente une dégénérescence double. Les tenseurs de Raman associés à ces deux modes sont de la forme^(IV-19) :

$$A_{1g} : \begin{pmatrix} a & o & o \\ o & a & o \\ o & o & b \end{pmatrix}, \quad E_g : \begin{pmatrix} c & o & o \\ o & -c & d' \\ o & d' & o \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} o & -c & -d' \\ -c & o & o \\ -d' & o & o \end{pmatrix}$$

expr. (IV-12)

Nous avons noté par "d'" certains éléments non diagonaux des tenseurs correspondant au mode E_g , au lieu de la notation "d" utilisée par Loudon, afin d'éviter toute confusion avec les potentiels de déformation.

A - Expérience et résultats

A.1 - Détails expérimentaux

Les échantillons étudiés sont ceux utilisés dans la première partie de notre travail. Nous n'avons analysé que des surfaces de clivage, restreignant ainsi notre investigation à l'étude de la résonance des composantes a du tenseur A_{1g} et c du tenseur E_g .

Le domaine d'énergie exploré s'étend entre 1,6 eV et 2,7 eV.

Nous avons utilisé comme raies excitatrices celles des lasers à gaz He-Ne, Ar^+ , Kr^+ et d'un laser à colorant (SPECTRA PHYSICS, modèle 370). En employant comme colorant la Rhodamine 6G (solution de Rhodamine 6G de concentration molaire $3 \cdot 10^{-4}$ dans des volumes égaux de H_2O et $CH_3 OH$), l'intervalle d'énergie accessible à ce dernier type de laser est compris entre 1,96 eV et 2,20 eV. Le pompage s'effectue grâce à la raie 5145 Å d'un laser Ar^+ de forte puissance (2 W). On élimine la fluorescence en disposant des filtres interférentiels de bande passante 200 Å sur le faisceau laser à la sortie du colorant.

Cette étude de la résonance a été effectuée à température ordinaire et à la température de l'azote liquide. Dans ce cas, les échantillons sont maintenus au contact du doigt froid d'un cryostat. La température est contrôlée grâce à un thermocouple fer-constantan dont une des soudures est fixée au doigt froid.

A.2 - Résultats

Ainsi que nous l'avons souligné au paragraphe I, il est nécessaire de corriger l'intensité diffusée de l'absorption et de la réflexion des rayonnements incident et diffusé.

a) Calcul des coefficients d'absorption

Lenham et al. (IV-12) ont mesuré, à température ordinaire, les constantes optiques de Sb et Bi entre 0,4 eV et 11 eV. As n'ayant pas fait à notre connaissance l'objet d'une telle étude, nous avons entrepris de calculer les parties réelle n et imaginaire k de l'indice complexe par une analyse de Kramers-Kronig de la réflectivité des trois matériaux. Nous avons utilisé pour ce faire les résultats de mesures effectuées par Cardona et Greenaway (IV-11) sous incidence normale, à température ordinaire, entre 1 eV et 20 eV. Cette analyse avait déjà été réalisée (IV-11) pour Sb, et les résultats sont en bon accord, entre 1,6 eV et 2,7 eV, avec ceux de Lenham et Al. (IV-12).

En ce qui concerne As et Bi, nous avons dû extrapoler les courbes de réflectivité aux hautes énergies pour pouvoir effectuer l'analyse de KK, en adoptant une loi de variation du type $R \propto E^{-n}$. Le choix de l'exposant ($n = 2$) dans Bi nous a été dicté par l'accord entre les valeurs expérimentales des constantes optiques, mesurées par Lenham et al., et nos valeurs calculées. Pour As, nous rendons bien compte de nos résultats sur la résonance en adoptant $n = 3$, encore que la section efficace de diffusion Raman calculée ne soit pas sensible de manière critique au choix de n .

Nous représentons sur les figures (IV-5) et (IV-6) les variations avec l'énergie des constantes n et k de As et Bi, à température ordinaire, pour une direction de polarisation du champ électrique incident perpendiculaire à l'axe optique correspondant à nos conditions expérimentales.

Les mesures de réflectivité de Cardona et Greenaway à basse température ne s'étendant qu'entre 1 eV et 6 eV, nous n'avons pu les soumettre à une analyse de KK. Dans ce cas, l'intensité Raman mesurée n'a donc été corrigée que de la loi en ω_i^4 et de la fonction d'appareil.

b) Courbes de résonance

Tous les résultats expérimentaux présentés sont relatifs à des directions

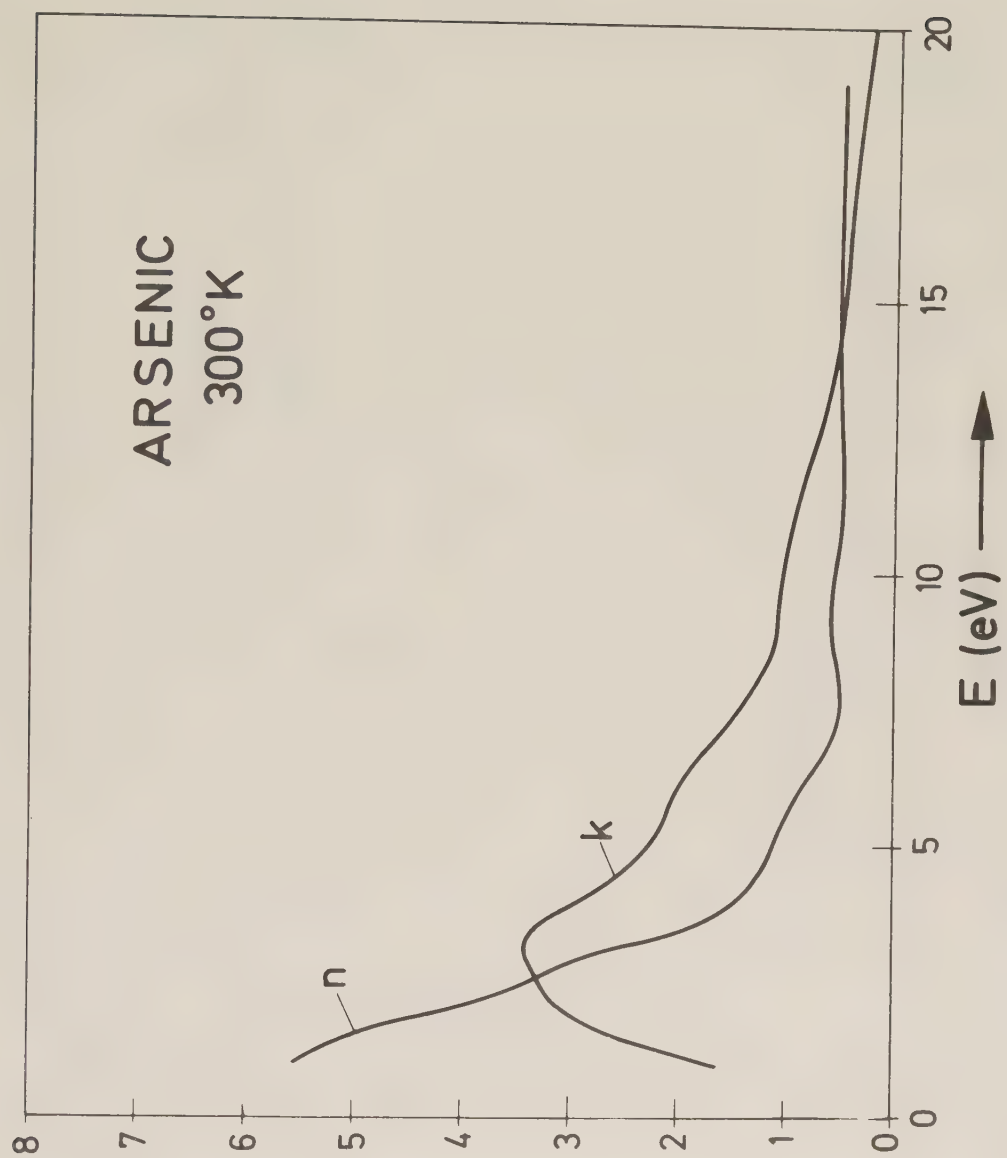


Fig. IV-5

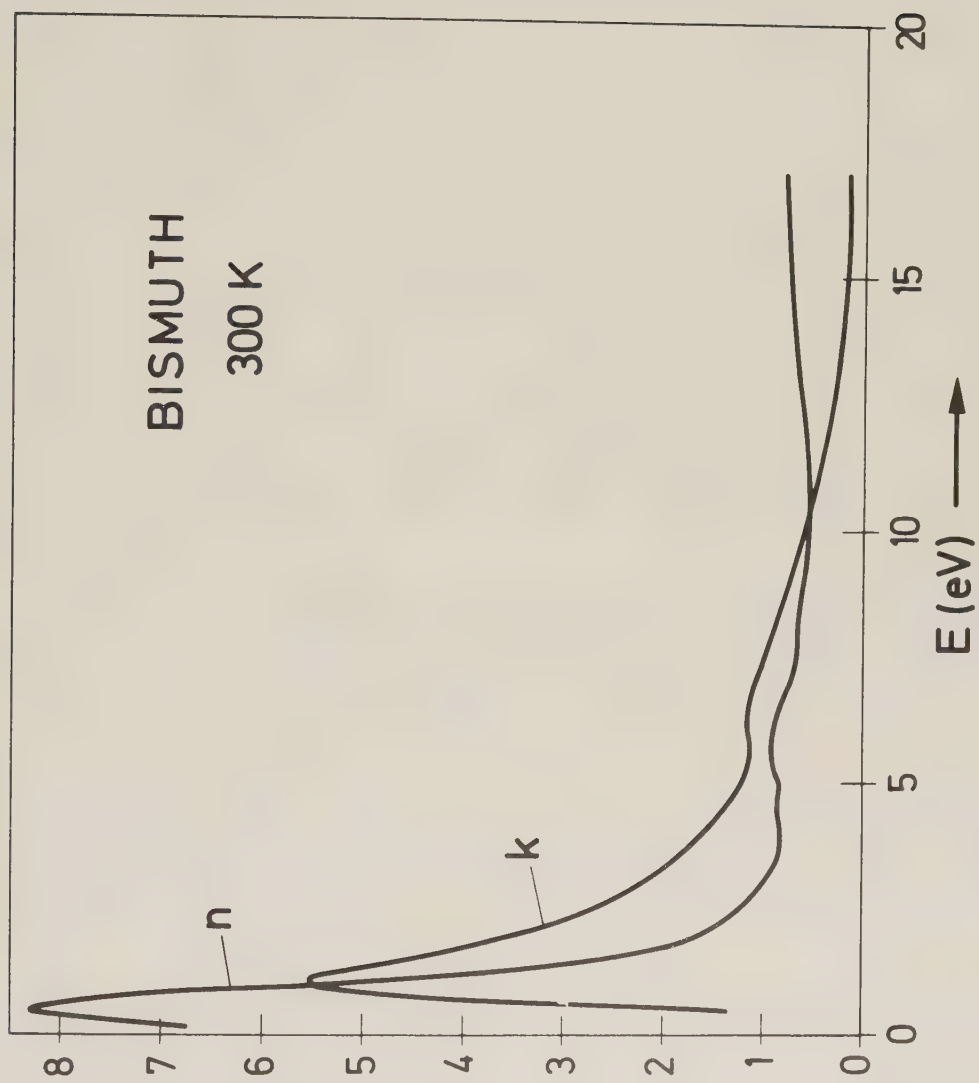


Fig. IV-6

de polarisation parallèles des rayonnements incident et diffusé. L'expression des tenseurs de Raman correspondant aux modes A_{1g} et E_g (expr. (IV-12)) montre que, dans ce cas, la diffusion Raman par chacun de ces modes est permise.

Nous avons cependant vérifié sur Sb, dans la configuration pour laquelle seule la diffusion par le mode E_g est permise et qui correspond à des directions de polarisation perpendiculaires, que la forme de la résonance ne diffère pas de la précédente.

Nous avons représenté sur les figures (IV-7), (IV-8), IV-9) les courbes de dispersion des carrés des modules des composantes $R'_{\perp\perp}$ (à un facteur multiplicatif K^{-1} près (éq. IV-11)) de As, Sb et Bi à température ordinaire. Elles sont déduites des mesures d'intensité diffusée moyennant les corrections prescrites par l'équation (IV-11). Ces corrections n'ayant pu être effectuées sur les intensités mesurées à la température de l'azote liquide pour les raisons évoquées plus haut, nous ne présentons sur les figures (IV-10), (IV-11) et (IV-12) que les intensités mesurées rapportées à celles diffusées par CaF_2 dans les mêmes conditions expérimentales. Les unités adoptées en ordonnées, quoique arbitraires, sont identiques pour toutes les figures correspondant à une même température. Elles diffèrent d'une température à l'autre.

On constate qu'à température donnée, les tenseurs associés aux modes A_{1g} et E_g résonnent de façon analogue. L'intensité diffusée correspondant au mode E_g apparaît néanmoins plus faible que celle relative au mode A_{1g} , à un point tel dans As que sa mesure s'avère non reproductible.

Nous allons comparer dans les lignes qui suivent les structures observées dans les courbes de résonance à celles mises en évidence par des mesures de constantes optiques pour chacun des matériaux étudiés^(IV-11-15).

(i) Arsenic :

Des trois matériaux, c'est celui qui présente la section efficace de diffusion la plus faible pour une température donnée.

A température ordinaire, la courbe de résonance de la figure (IV-7) présente un maximum aux environs de 2,1 eV, décroît puis croît à nouveau à partir de 2,4 eV. Elle change totalement d'aspect à 77 K, comme le montre la figure (IV-10) : elle présente alors deux maxima localisés à 1,95 eV et 2,27 eV, observables pour tous les cristaux de As étudiés. On note une légère décroissance au-delà de 2,6 eV, présente aussi sur la courbe de résonance à température ordinaire avant toute correc-

tion d'absorption et de réflexion. Nous ne lui attribuons donc aucune réalité physique.

Les courbes de réflectivité obtenues par Cardona et Greenaway^(IV-11) à température ordinaire révèlent une structure, qu'ils notent E_1 , à 2,2 eV. Cette structure a été observée par les mesures de piézoréflectivité de Smith et Jain^(IV-15), et correspond vraisemblablement à celle localisée à 2,1 eV dans nos courbes de résonance.

Il convient de remarquer, par opposition avec les courbes de réflectivité entre 1 eV et 4 eV, combien le passage de la température ordinaire à celle de l'azote liquide modifie l'aspect des courbes de résonance dans As. Nous ferons la constatation inverse à propos de Sb et Bi.

(ii) Antimoine :

La courbe de résonance à température ordinaire, représentée sur la figure (IV-8), montre un pic prononcé situé à 2,15 eV, que nous avons noté E'_2 . Une structure analogue apparaît à 2,1 eV dans les constantes optiques mesurées par Lenham et al.^(IV-12) et dans les courbes de piézoréflectivité de Wang et Jain^(IV-13).

A 77 K, l'acuité de la résonance devient plus prononcée (figure (IV-11)). La largeur du pic à mi-hauteur, qui était de 0,5 eV à 300 K, n'est plus que de 0,35 eV. On observe le même phénomène dans les courbes de réflectivité^(IV-11).

Le léger décalage dans la position du pic (2,12 eV à 77 K au lieu de 2,15 eV à 300 K) trouve son origine dans l'absence de corrections apportées aux mesures d'intensité à 77 K. En effet, la courbe de résonance à température ordinaire, non corrigée, présente un pic E'_2 situé à une énergie légèrement inférieure à 2,15 eV.

Outre le pic E_2 , il apparaît sur les deux courbes de résonance un léger épaulement à 2,5 eV. Il correspond au pic noté E_2 ^(IV-11) dans les courbes de réflectivité.

Les pics E_2 et E'_2 se manifestent aussi dans les constantes optiques calculées par Lin et Phillips^(IV-17). Nous donnons sur la figure (IV-13) la structure de bande de Sb calculée par ces auteurs en utilisant la méthode du pseudo-potentiel. Nous y avons fait figurer les transitions correspondant aux pics E_2 , E_4 , E_5 et E_6 des courbes de réflectivité, à partir desquels ont été ajustés les para-

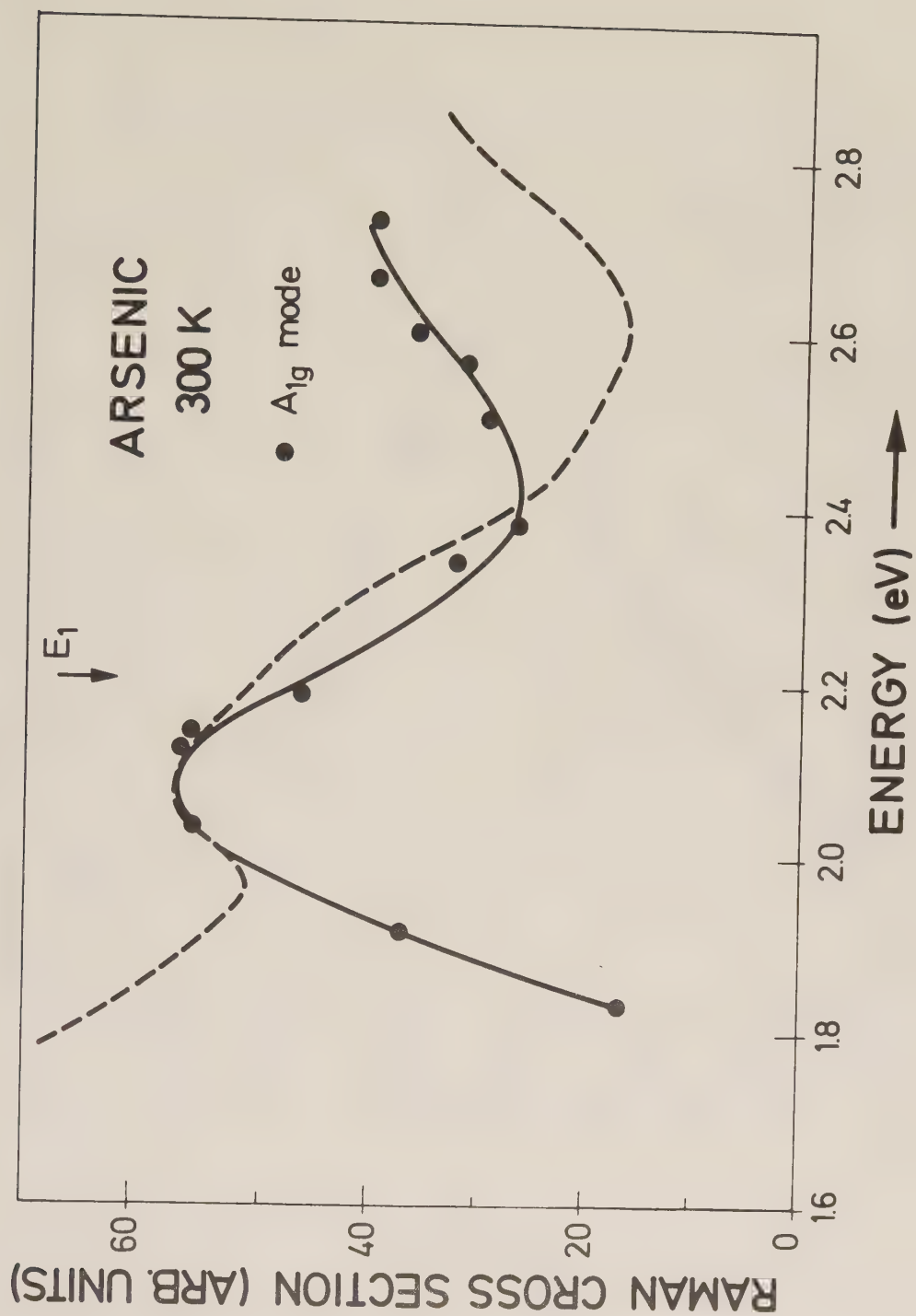


Fig.IV-7

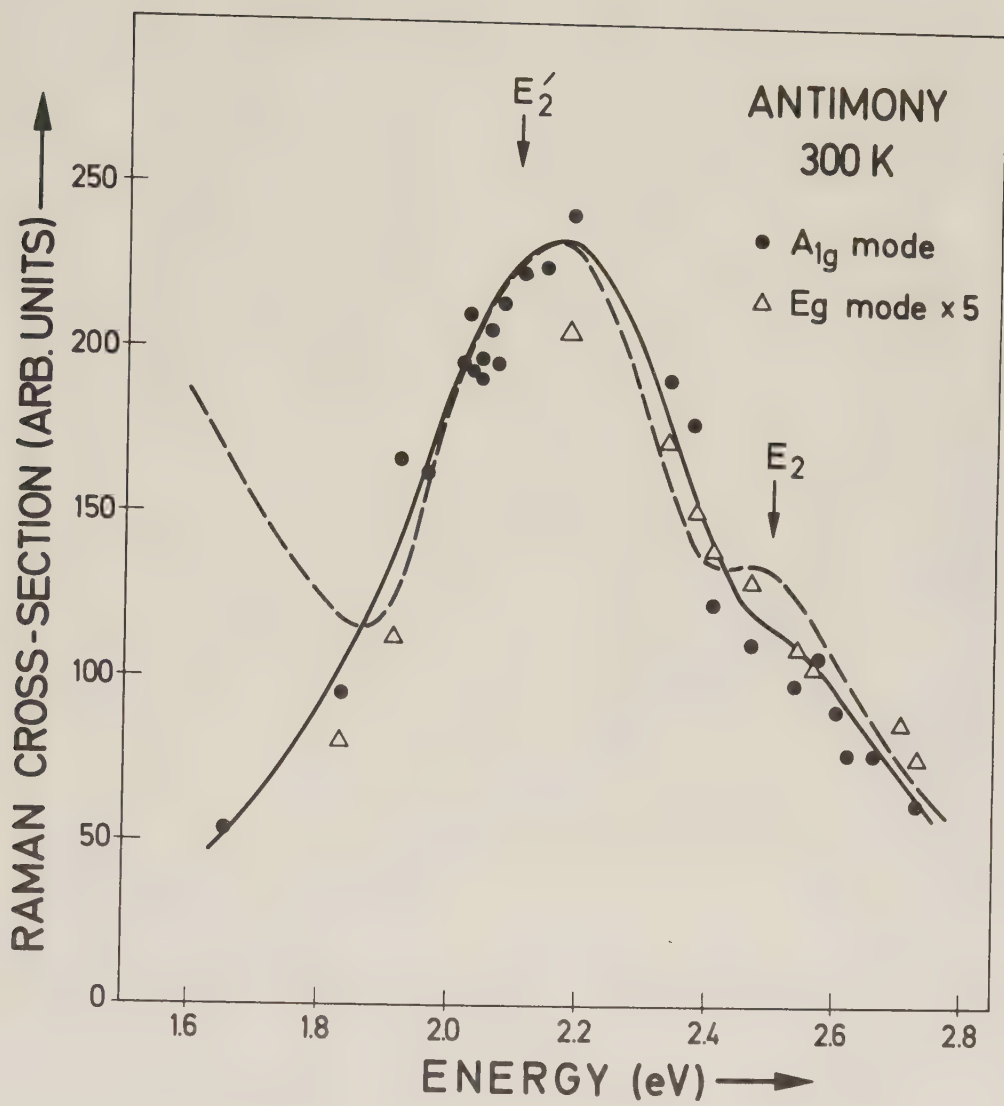


Fig. IV-8

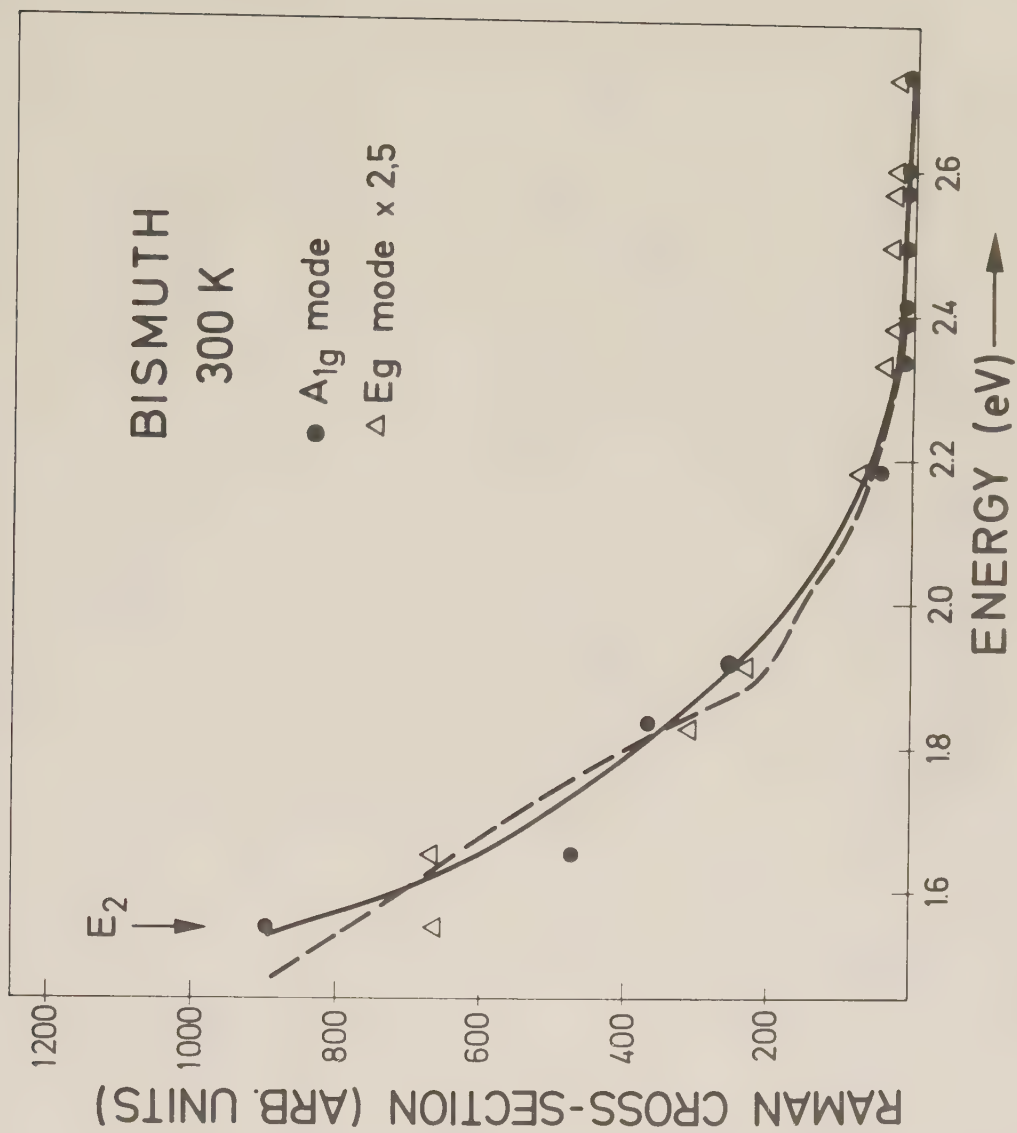


Fig.IV-9

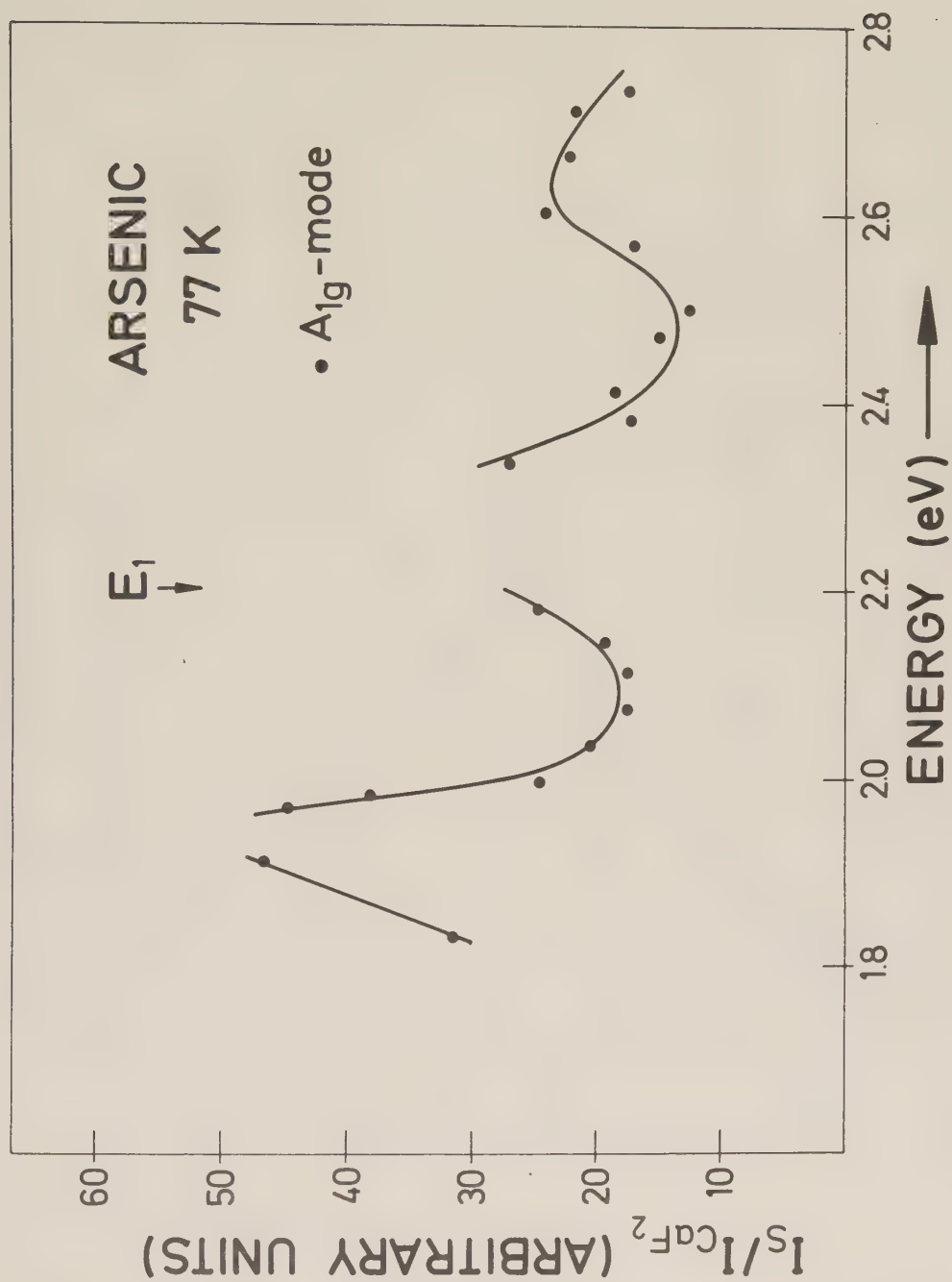


Fig. IV-10

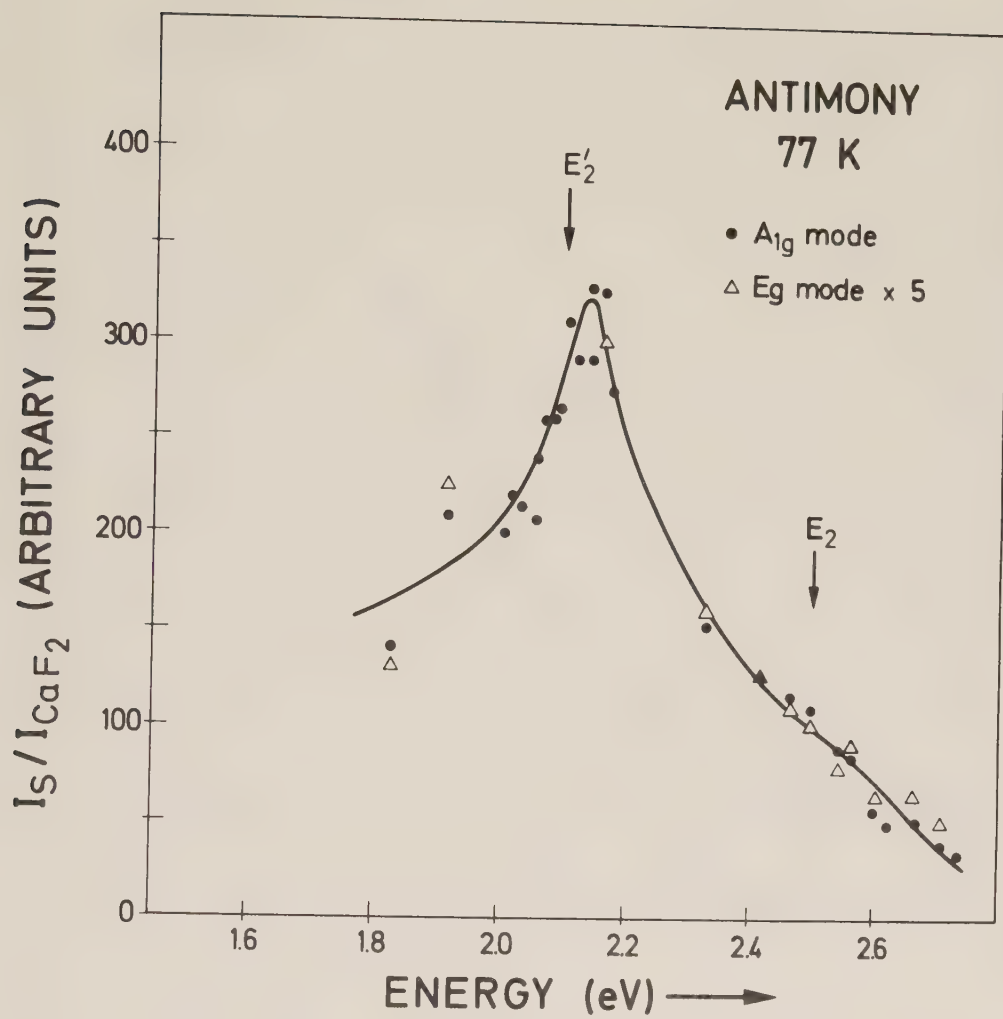


Fig. IV-11

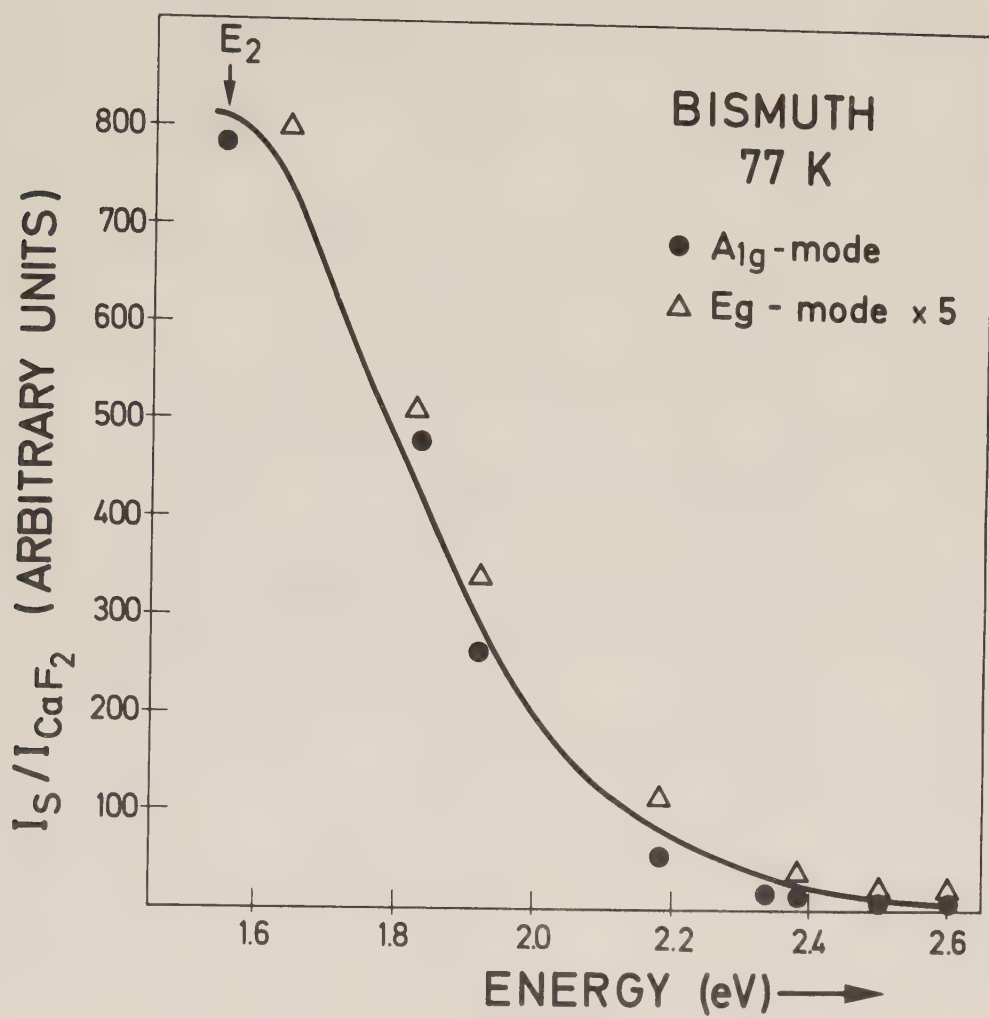


Fig.IV-12



mètres de la structure de bande.

Nous avons représenté sur la figure (IV-14) la zone de Brillouin de la structure A_7 , et ses points de haute symétrie, pour une lecture plus claire du schéma de bandes. Lin et Phillips ont calculé les contributions à la constante diélectrique complexe des différentes paires de bandes localisées au voisinage du niveau de Fermi, dont la numérotation débute à la bande de valence la plus basse. Le couplage spin-orbite n'est pas tenu en compte dans ce calcul. Les structures E'_2 à 2,1 eV et E_2 à 2,5 eV correspondent respectivement à des transitions entre bandes (5) et (6) et entre bandes (4) et (6). Ce sont-elles que nous observons par diffusion Raman résonnante.

(iii) Bismuth

A une température donnée, ce matériau présente la plus forte section efficace de diffusion Raman. Nous constatons sur les figures (IV-9) et (IV-12) un accroissement de celle-ci aux faibles énergies.

Cardona et Greenaway^(IV-11) ont mis en évidence un pic à 1,6 eV dans leurs courbes de réflectivité. Ce pic correspond à la structure E_2 précédemment discutée dans Sb. Cette structure est aussi observée par Lenham et Tréherne^(IV-12) à 1,55 eV et par Wang et Jain^(IV-14) en piézoréfectance.

Nous n'avons pu préciser mieux l'allure de la résonance et retrouver cette structure par le jeu des raies excitatrices, de fréquences limitées dans ce domaine. Pour la même raison, nous n'avons pu observer le pic, noté E_1 , qui apparaît à 1,2 eV en réflectivité^(IV-11).

B - Discussion

Nous allons donner une interprétation des résultats précédents sur la base des rappels théoriques présentés au paragraphe I.

B.1 - Hypothèses de travail

Les modes A_{1g} et E_g étant infra-rouge inactifs l'interaction de Fröhlich ne doit pas être prise en compte ; l'interaction électron-phonon se traite donc dans l'approximation du potentiel de déformation. La contribution relative des processus à deux et trois bandes ne peut être évaluée que si l'on connaît de façon précise la structure de bande du matériau envisagé. On dispose de tels renseignements dans le cas simple des semiconducteurs à symétrie cubique (Ge, GaAs, et ...), mais

non pour les semimétaux As, Sb et Bi. D'autre part, les calculs de Lin et Phillips (IV-17) montrent que les structures observées dans la partie imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique ne proviennent pas de transitions électroniques interbandes localisées en des points de haute symétrie, mais plutôt de transitions auxquelles contribuent de larges portions de la zone de Brillouin. Devant l'impossibilité de faire la part des divers processus, nous avons supposé que la résonance dans As, Sb et Bi était essentiellement due aux processus à deux bandes.

Les courbes de dispersion des carrés des modules des composantes du tenseur R' (au facteur multiplicatif K^{-1} près) sont donc décrites par les dérivées des composantes correspondantes du tenseur diélectrique ϵ par rapport à la fréquence excitatrice, multipliées par les potentiels de déformation d traduisant le couplage électron-phonon.

La formule donnée dans l'équation (IV-4), démontrée par Pinczuk et Burstein, est restreinte aux cristaux à symétrie cubique ; elle demeure néanmoins valable pour les composantes diagonales du tenseur de Raman dans les cristaux présentant une symétrie moindre, les seules d'ailleurs accessibles dans nos expériences sur les semimétaux, étant donné l'orientation des cristaux et les directions de polarisation des rayonnements incident et diffusé.

Si l'on désigne par $\epsilon_{||}$ et $\epsilon_{\perp}$ les composantes complexes du tenseur diélectrique respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe trigonal, les tenseurs de Raman relatifs aux modes A_{1g} et E_g s'écrivent :

$$A_{1g} : \begin{pmatrix} d_{A_{1g}}^{\perp} \epsilon'_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & d_{A_{1g}}^{\perp} \epsilon'_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & d_{A_{1g}}^{\parallel} \epsilon'_{\parallel} \end{pmatrix} \quad E_g : \begin{pmatrix} d_{E_g}^{\perp} \epsilon'_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & -d_{E_g}^{\perp} \epsilon'_{\perp} & \bullet \\ 0 & \bullet & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -d_{E_g}^{\perp} \epsilon'_{\perp} & \bullet \\ -d_{E_g}^{\perp} \epsilon'_{\perp} & 0 & 0 \\ \bullet & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

expr. (IV-13)

$\epsilon'_{\perp, \parallel}$ représentent les dérivées de $\epsilon_{\perp, \parallel}$ par rapport à la fréquence excitatrice, que l'on assimile à celle du rayonnement diffusé. Les points remplacent les composantes des tenseurs dont la théorie précédente de l'effet Raman ne peut rendre compte.

Nous supposons, dans l'expression (IV-13) des tenseurs de Raman, que les potentiels de déformation sont indépendants de la fréquence. La légitimité de

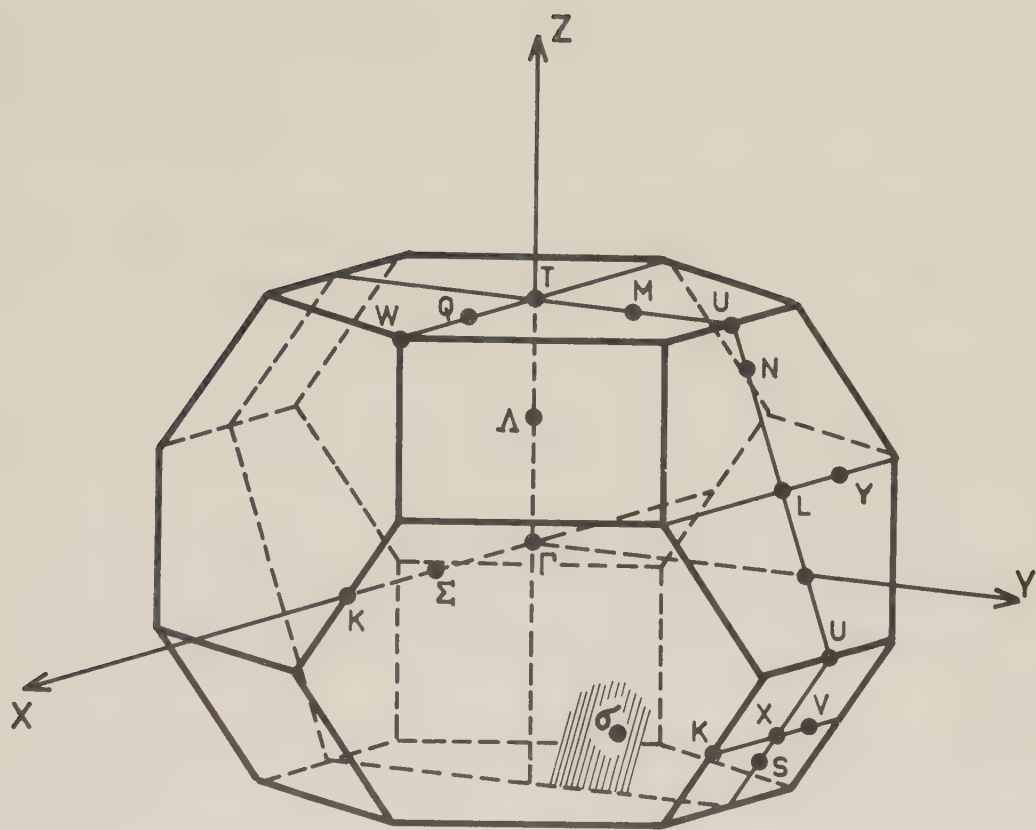


Fig. IV-14

cette hypothèse sera confirmée, au moins en partie, par nos résultats expérimentaux. En tout état de cause, la dispersion du tenseur diélectrique, reflet des singularités de la densité d'états électronique, s'impose devant celle des potentiels de déformation qui sont les éléments de matrice d'un potentiel perturbateur.

En conséquence, et étant données les conditions d'expérience, nous aurons à comparer nos résultats aux variations avec la fréquence de $|\epsilon'_{\perp}|^2$, carré du module de la dérivée par rapport à la fréquence excitatrice de la composante transversale du tenseur diélectrique.

B.2 - Comparaison des courbes expérimentales et théoriques - Détermination des potentiels de déformation

La comparaison n'a pu être établie que pour les courbes de résonance obtenues à température ordinaire, puisque seules les intensités mesurées à cette température ont subi les corrections d'absorption et de réflexion.

Les courbes tiretées tracées sur les figures (IV-7), (IV-8) et (IV-9) représentent les variations de $|\epsilon'_{\perp}|^2 d_{\perp}^2$ dans As, Sb et Bi. L'accord entre courbes expérimentales et courbes théoriques est satisfaisant, n'étaient-ce les écarts apparaissant dans As et Sb aux énergies inférieures à 2 eV.

L'ajustement de la courbe expérimentale, donnant $K^{-1} |R'_{\perp\perp}|^2$, et de la courbe représentant $|\epsilon'_{\perp}|^2$ se fait, pour un matériau donné, en multipliant les ordonnées de la seconde par une constante. Cette constante, différente d'un matériau à un autre, n'est autre que $K^{-1} d_{\perp}^2$. Rappelons que la constante K dépend à la fois du phonon mis en jeu et du matériau étudié selon

$$K \propto \frac{n_0 + 1}{M \Omega} \quad \text{éq. (IV-14)}$$

expression dans laquelle Ω est la fréquence du phonon, n_0 le facteur de Bose correspondant, et M la masse d'un atome du matériau considéré.

Nous donnons dans la table (III-1) les valeurs des potentiels de déformation des modes A_{1g} et E_g dans Sb et Bi rapportés au potentiel de déformation $d_{A_{1g}}^{\perp}$ de As, obtenus à partir des constantes $K^{-1} d_{\perp}^2$ et compte tenu de l'équation (IV-14).

On constate que ces valeurs diffèrent peu, pour un mode donné, dans les trois matériaux, et qu'elles sont inférieures, pour le mode E_g , à celles relatives au mode A_{1g} .

	$d_{A_{1g}}^1$	$d_{E_g}^1$
As	1.0	—
Sb	0.9	0.3
Bi	0.9	0.4

Table IV-1

Potentiels de déformation à 300 K (La valeur $d_{A_{1g}}^1$ pour As est posée égale à 1)

Les structures observées par résonance dans Sb et Bi correspondent dans ces deux matériaux au gap E_2 , donc à des transitions localisées dans des régions identiques de la zone de Brillouin et relatives aux mêmes bandes^(IV-20). Les potentiels de déformation calculés dans Sb et Bi sont donc comparables. Cela n'est plus vrai, en principe, de As dont la structure étudiée par diffusion résonnante correspond à un gap E_1 .

Le potentiel de déformation relatif au mode E_g étant plus petit dans les trois matériaux que celui du mode A_{1g} , on conçoit donc que la section efficace de diffusion correspondante s'avère plus faible dans chacun d'entre eux.

La quasi-constance des valeurs des potentiels de déformation des semi-métaux étudiés, pour un mode donné, permet d'attribuer l'augmentation de section efficace de diffusion dans l'ordre As-Sb-Bi à une augmentation du carré du module de la dérivée de la composante transversale du tenseur diélectrique selon le même

ordre. Celle-ci peut trouver son origine soit dans une augmentation de la densité d'états électronique, soit dans une augmentation des éléments de matrice du pseudo-moment de l'électron. Or, en général, la densité d'état au voisinage d'un gap est d'autant plus grande que celui-ci est plus grand. Lorsqu'on décrit la séquence As-Sb-Bi dans l'ordre indiqué, l'énergie d'un gap donné diminue. Ainsi, on a pour le gap E_2 les valeurs suivantes de l'énergie : 3,5 eV (As), 2,5 eV (Sb), 1,6 eV (Bi). C'est donc à une valeur plus élevée des éléments de matrice dipolaires que l'on doit attribuer la section efficace de diffusion importante observée dans Bi et à un degré moindre dans Sb.

Enfin, l'écart observé entre courbes expérimentales et théoriques dans As et Sb pour des énergies inférieures à 2 eV peut avoir diverses origines. On peut invoquer une dispersion des potentiels de déformation dans ce domaine d'énergie, la contribution des processus à trois bandes que nous avons négligée, celle aussi de termes non résonnants dans les processus à deux bandes. La présence dans As et Sb d'un nombre de porteurs libres par unité de volume environ cent fois supérieur à celui des porteurs dans Bi suggère d'imputer le désaccord observé à la contribution des porteurs libres au tenseur diélectrique. Nous allons montrer dans les lignes qui suivent que cette dernière explication ne s'avère pas satisfaisante.

La contribution des porteurs libres à la composante transversale du tenseur diélectrique

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\perp}^{\text{int}} + \epsilon_{\perp}^{\text{lib}} \quad \text{éq. (IV-15)}$$

s'écrit :

$$\epsilon_{\perp}^{\text{lib}} = \epsilon_{1\perp}^{\text{lib}} + i \epsilon_{2\perp}^{\text{lib}} \simeq - \frac{4 \pi N e^2}{m_{\perp}^* \omega^2} + i \frac{4 \pi N e^2 \omega \tau}{\omega^3} \quad \text{éq. (IV-16)}$$

Dans ces expressions, $\epsilon_{\perp}^{\text{int}}$ représente la contribution due aux transitions interbandes, $m_{\perp}^*$ la masse effective, ω_{τ} la fréquence de collision supposée isotrope et N la densité des porteurs. (Nous avons utilisé les valeurs numériques des différents paramètres relatifs à Sb extraites des références^(IV-21,22)).

En calculant, dans Sb, la contribution à $|\epsilon_{\perp}|$ provenant de $|\epsilon_{\perp}^{\text{lib}}|$ pour une énergie de 1,75 eV par exemple, on constate que cette contribution est inférieure à $|\epsilon_{\perp}|$.

Dela même manière, $\left| \frac{d\epsilon_{\perp}}{d\omega} \right|^2$ s'avère égale à $\left| \frac{d\epsilon_{\perp}^{\text{int}}}{d\omega} \right|^2$ à 2 % près. Les courbes théoriques représentent donc, à cette précision près, les variations avec la fréquence du carré du module de la dérivée par rapport à la fréquence de la contribution interbande au tenseur diélectrique.

Par ailleurs, les expression (IV-13) des tenseurs de Raman ne s'appliquent pas aux porteurs libres. Si l'on suppose que $m_{\perp}^*$ et ω_{τ} ne sont pas modifiés par le phonon de coordonnée u , la modulation par ce dernier de la contribution au tenseur diélectrique des porteurs libres s'effectue par variation de leur densité N , qui est directement reliée au niveau de Fermi E_F ($N \propto E_F^{3/2}$). Elle s'écrit :

$$\frac{d\epsilon_{\perp}^{\text{lib}}}{du} = \epsilon_{\perp}^{\text{lib}} \frac{3}{2} \frac{1}{E_F} \frac{dE_F}{du}$$

et

$$\frac{d\epsilon_{\perp 2}^{\text{lib}}}{du} = - \frac{\omega_{\tau}}{\omega} \frac{d\epsilon_{\perp 1}^{\text{lib}}}{du} \quad \text{éq. (IV-17)}$$

où $\frac{dE_F}{du}$ représente le potentiel de déformation du niveau de Fermi.

Ces équations donnent pour Sb à 1,75 eV

$$\frac{d\epsilon_{\perp 1}^{\text{lib}}}{du} = - 7 \frac{dE_F}{du} \quad \text{et} \quad \frac{d\epsilon_{\perp 2}^{\text{lib}}}{du} = - 0,4 \frac{dE_F}{du} \quad \text{éq. (IV-18)}$$

Ce calcul montre donc que la contribution au tenseur de Raman des porteurs libres affecte principalement la partie réelle de $\frac{d\epsilon_{\perp}}{d\omega}$. C'est le contraire en ce qui concerne la contribution au tenseur de Raman des porteurs liés puisque :

$$\frac{d\epsilon_{\perp 1}^{\text{int}}}{du} = - 6,4 d_{\perp} \quad \text{et} \quad \frac{d\epsilon_{\perp 2}^{\text{int}}}{du} = - 25 d_{\perp} \quad \text{éq. (IV-19)}$$

Compte tenu des équations (IV-18) et (IV-19), nous avons cherché le rapport $\frac{dE_F/du}{d_{\perp}}$ susceptible de diminuer le plus possible la contribution interbande

au tenseur de Raman. La valeur la plus favorable ne réduit celle-ci que de 10 %,

alors qu'il faudrait atteindre une diminution de 50 % à 1,75 eV.

Lenham et al. (IV-12) ayant observé une structure localisée à 0,4 eV dans leurs mesures des constantes optiques de Sb, on peut interpréter la décroissance du tenseur de Raman aux énergies inférieures à 2 eV par l'existence d'un potentiel de déformation associé à ce gap, de signe opposé à celui correspondant au gap E'_2 . Un tel effet pourrait également intervenir dans As.

C - Conclusion

Nous avons étudié la variation de section efficace de diffusion Raman des semimétaux As, Sb et Bi dans un domaine d'énergie excitatrice compris entre 1,6 eV et 2,7 eV. Les formes des courbes de résonance sont en bon accord avec celles des courbes représentant le carré du module de la dérivée par rapport à la fréquence excitatrice de la composante transversale du tenseur diélectrique. Des écarts apparaissent à basse fréquence dans le cas de As et Sb, que nous attribuons à des variations des potentiels de déformation dans la zone de Brillouin. Nous obtenons des valeurs relatives de ces potentiels de déformation en certaines portions de la zone de Brillouin. On doit noter que la forte concentration en porteurs libres des semimétaux n'a que peu d'influence sur la section efficace de diffusion Raman, du moins dans le domaine d'énergie où nous avons effectué nos mesures. L'étude de la résonance dans ces matériaux permet donc, comme dans les semiconducteurs, la localisation de points critiques dans la zone de Brillouin et la détermination de potentiels de déformation.

Il serait intéressant, pour compléter ce travail, d'étudier les semiconducteurs IV-VI (PbS, GeTe,.....) qui présentent une grande analogie avec les semimétaux du groupe Vb. Malheureusement, si l'on excepte GeTe, ces matériaux de structure "chlorure de Sodium" ont leurs modes de vibration Raman inactifs à $\vec{k} = \vec{0}$ et leur étude par diffusion résonnante ne peut être menée que par application d'une perturbation invalidant les règles de sélection imposées par la symétrie.

III - RESONANCE DES SPECTRES RAMAN DU PREMIER ET SECOND ORDRE DANS Si ^(IV-23)

L'effet Raman résonant a été étudié de manière exhaustive dans Ge, tant sur les spectres du premier ordre ^(IV-24) que sur ceux du second ordre ^(IV-25,26), dans un domaine de fréquences excitatrices auquel appartiennent les gaps E_1 et $E_1 + \Delta_1$, d'énergie 2,1 eV et 2,3 eV à température ordinaire. La structure de bande de Ge étant bien connue ^(IV-27), il a été possible d'expliquer théoriquement la forme des courbes de résonance et de décider du type de processus prédominant dans la diffusion résonante.

Nous avons entrepris une étude analogue sur Si pour les raisons suivantes :

(i) On constate une grande analogie des courbes de dispersion des phonons dans Ge et Si lorsque les fréquences mesurées $\omega_j(\vec{k})$ sont exprimées en termes de grandeurs sans dimension $X_j(k)$ ^(IV-28) définies par :

$$X_j(\vec{k}) = 2\pi \left(\frac{M a^3}{8 e^2} \right)^{1/2} \omega_j(\vec{k})$$

expression dans laquelle M représente la masse réduite des atomes de la cellule primitive, a le paramètre cristallin et e la charge électronique.

Cette analogie entraîne celle des spectres Raman du second ordre, telle qu'on peut l'observer dans les références ^(IV-29-31)

(ii) Les schémas de bande sont par contre très différents dans ces deux matériaux. Nous avons représenté celui de Si ^(IV-27) sur la figure ^(IV-15).

Des mesures récentes de Shaklee et Nahory ^(IV-32) ont montré que le premier gap indirect dans Si a une énergie de 1,17 eV à $T = 1,8$ K. Il correspond à des transitions $\Gamma_{25'} \rightarrow \Delta_1$, au lieu des transitions $\Gamma_{25'} \rightarrow L_1$ relatives au gap correspondant dans Ge.

L'énergie du premier gap direct dans Si, noté E'_0 , est 3,35 eV à $T = 77$ K ^(IV-33). Ce gap correspond à des transitions $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15'}$.

On observe sur les courbes de réflectivité de Si une structure importante localisée à 3,43 eV. L'origine de cette structure n'est pas encore complètement élucidée car, aussi bien dans la direction (111) que dans la direction (100) de l'espace réciproque, les bandes de valence et de conduction sont parallèles, et

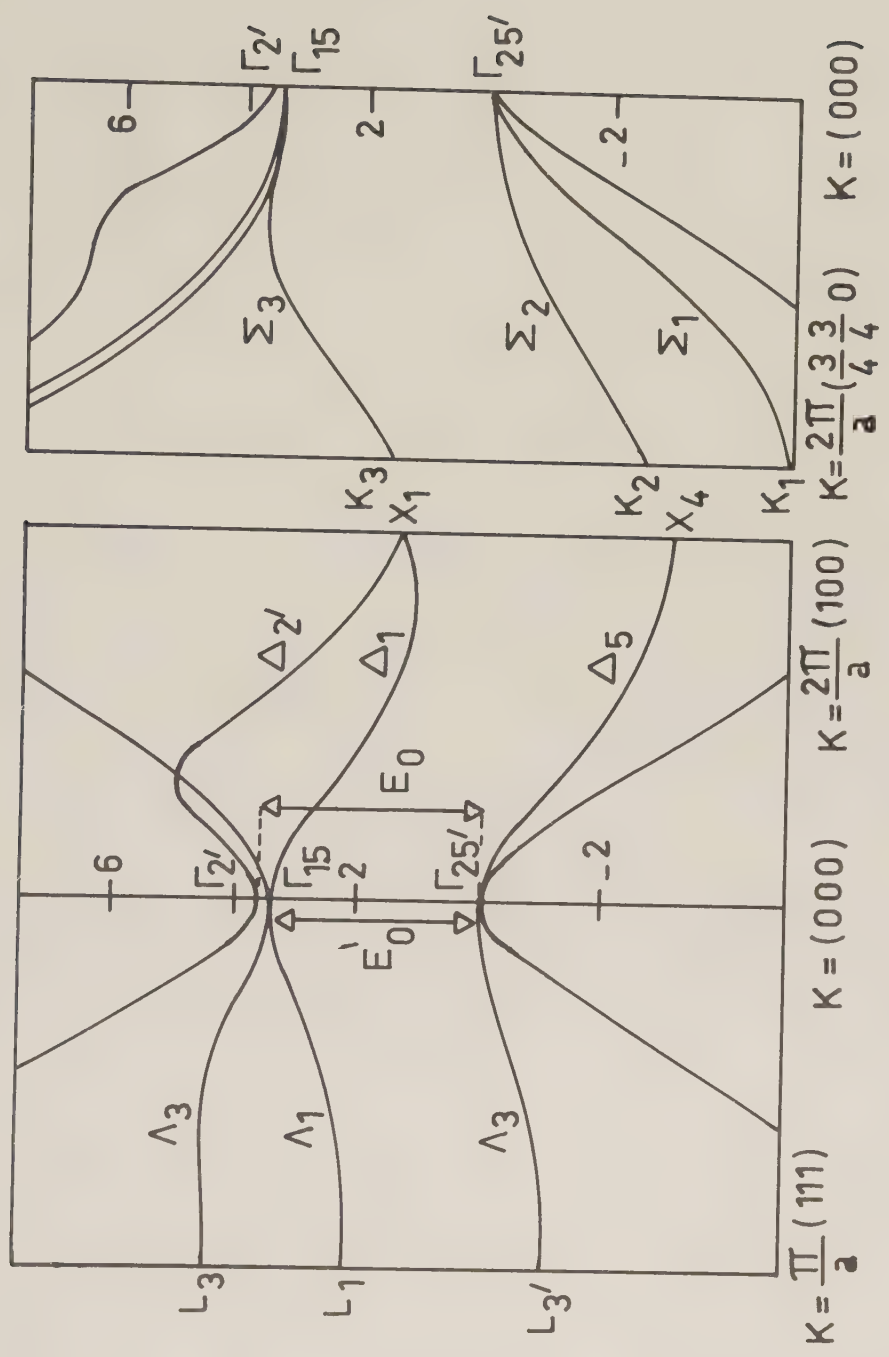


Fig. IV-15

présentent le même écart énergétique. Des calculs de Kane^(IV-34) attribuent les structures observées dans la partie imaginaire ϵ_2 du tenseur diélectrique isotrope à des transitions qui se produisent dans de larges régions de la zone de Brillouin, situées le long des directions (111), (100) et (110) et correspondant respectivement à des points Λ , Δ et Σ . Mais, comme le souligne Kane, ces calculs ne permettent pas de reproduire fidèlement la structure à 3,43 eV.

Par ailleurs, des mesures différentielles de réflectivité^(IV-35) par modulation de longueur d'onde effectuées sous contrainte uniaxiale suggèrent fortement que la contribution principale à cette structure provient de transitions qui se produisent en Λ , analogues à celles correspondant au gap E_1 dans Ge. Contrairement au cas de Ge, l'éclatement des bandes de valence dû au couplage spin-orbite, d'environ 0,03 eV, est bien plus faible que la durée de vie des états électroniques et ne peut donc être mis en évidence.

Ces similarités et ces différences entre Ge et Si nous ont conduit à étudier ce dernier matériau, dont on connaît l'importance technologique, par diffusion Raman résonnante. Aucun travail à ce sujet n'avait jusqu'alors été entrepris sur Si car dans le domaine d'énergie compris entre 2,8 eV (raie 4416 Å du laser He-Cd) et 3,4 eV (raie 3638 Å du laser Ar⁺), on ne dispose d'aucune raie excitatrice, même avec les lasers à colorants habituels qui travaillent en régime continu. Pour notre part, nous avons pu mener à bien cette étude grâce à l'emploi d'un laser à colorant pompé par un laser à N₂ pulsé.

Avant de donner une description du dispositif expérimental utilisé, nous allons rappeler la théorie proposée pour interpréter la résonance dans Ge^(IV-25,26). Nous en reproduirons les grandes lignes en soulignant les résultats qui serviront à l'interprétation de nos expériences.

A - Théorie

L'interprétation^(IV-26) de la résonance dans Ge est fondée sur la théorie diélectrique ou quasi-statique de la diffusion Raman^(IV-36). Celle-ci suppose que la fréquence des phonons mis en jeu est faible comparée à la différence entre la fréquence ω_i du rayonnement incident et celle ω_o du gap au voisinage duquel on étudie la résonance. Plus précisément, la condition de validité de la théorie s'écrit :

$$\Omega \ll |\omega_i - \omega_o + i\eta|$$

où η correspond à la durée de vie des états électroniques relatifs au gap ω_0 .

L'énergie du phonon optique à $\vec{k} = \vec{0}$, de symétrie $\Gamma_{25'}$, est plus élevée dans Si que dans Ge (64,5 meV au lieu de 37 meV). Néanmoins, la théorie diélectrique s'applique encore à ce matériau car les structures observées dans les constantes optiques de Si présentent des largeurs au moins égales à 500 meV^(IV-37).

Dans ces conditions, l'une quelconque $R_{\alpha\beta}$ des composantes du tenseur de Raman associé à une diffusion du premier ordre prend la forme :

$$R_{\alpha\beta} \propto \frac{d\chi_{\alpha\beta}}{d\xi} \langle \xi^2 \rangle^{1/2} \quad \text{éq. (IV-20)}$$

où $\chi_{\alpha\beta}$ représente la composante correspondante du tenseur susceptibilité électronique, repérée par $\alpha, \beta = x, y, z$ coordonnées cartésiennes, et ξ le déplacement d'un atome de la cellule primitive par rapport à sa position d'équilibre. Dans les cristaux du type diamant, le phonon optique à $\vec{k} = \vec{0}$ ayant la symétrie $\Gamma_{25'}$, le tenseur de Raman correspondant ne possède qu'une composante, notée d_1 (IV-19).

En ce qui concerne la diffusion Raman du second ordre, tous les phonons de la zone de Brillouin peuvent y prendre part et les spectres Raman permettent dans ce cas d'accéder aux trois composantes irréductibles du tenseur de Raman, de symétrie Γ_1 , Γ_{12} et $\Gamma_{25'}$. La décomposition des spectres du second ordre dans les cristaux du type diamant^(IV-29-31) (et zincblende, d'ailleurs) entraîne la constatation suivante : pour une raison non encore élucidée, la composante Γ_1 , de loin la plus intense, correspond à des fréquences harmoniques tandis que $\Gamma_{25'}$, moins importante, est relative à des combinaisons. La composante Γ_{12} s'avère négligeable. Nous désignerons dans la suite par a_2 et d_2 les composantes des tenseurs de Raman irréductibles, de symétrie respectives Γ_1 et $\Gamma_{25'}$. La notation adoptée correspond à celle de Loudon,^(IV-19) l'indice est relatif à l'ordre de la diffusion.

L'étude des variations de la susceptibilité électronique induite par les phonons de symétrie Γ_1 , Γ_{12} et $\Gamma_{25'}$, au voisinage des gaps E_1 et $E_1 + \Delta_1$, a été développée par Renucci et al.^(IV-26) dans le cadre de la théorie de la piézoréflectance, proposée par Pollack et Cardona^(IV-38) et par Sell et Kane^(IV-39). En effet, une contrainte hydrostatique présente la symétrie Γ_1 tandis que les cisaillements purs selon (100) et (111) ont respectivement les symétries Γ_{12} et $\Gamma_{25'}$. Les expressions différentielles obtenues dans les références (IV-38) et

(IV-39) peuvent donc être adaptées au cas des phonons.

A.1 - Tenseur de Raman correspondant à une diffusion du premier ordre

a) Contributions dues aux transitions le long de (111)

La composante d_1 du tenseur irréductible de symétrie $\Gamma_{25'}$, s'écrit dans ce cas (IV-26) :

$$d_1 = \left[\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \frac{\chi^+ - \chi^-}{\Delta_1} d_{3,0}^5 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{d\chi}{d\omega} d_{1,0}^5 \right] \frac{\langle \xi^2 \rangle}{a}^{1/2}$$

éq. (IV-21)

où χ^+ et χ^- représentent les contributions respectives des gaps E_1 et $E_1 + \Delta_1$ à χ , a le paramètre cristallin et ξ le déplacement d'un atome de la cellule primitive par rapport à sa position d'équilibre.

Cette expression peut être considérée comme la relation de définition des potentiels de déformation $d_{1,0}^5$ et $d_{3,0}^5$, qui mesurent la perturbation induite sur les états de valence et de conduction par les phonons optiques de symétrie $\Gamma_{25'}$.

Les contributions à d_1 sont de deux types :

(i) La première est due à l'éclatement, sous l'effet du phonon, des vallées primitivement équivalentes dans les directions (111). Elle est proportionnelle à la dérivée de la susceptibilité électronique par rapport à la fréquence, et en principe très dispersive près des gaps E_1 et $E_1 + \Delta_1$. Elle décrit une modulation de ces gaps par le phonon, et est associée au potentiel de déformation $d_{1,0}^5$.

(ii) La seconde, caractérisée par le potentiel de déformation $d_{3,0}^5$, résulte du couplage par les phonons des bandes de valence Λ_3 .

Selon la terminologie adoptée au paragraphe I de ce chapitre, ces deux types de contribution sont associés aux processus à deux et trois bandes respectivement. Notons que le potentiel $d_{3,0}^5$ n'est relatif qu'aux états de valence,

tandis que $d_{1,0}^5 = d_{1,0}^5 (\text{cond}) - d_{1,0}^5 (\text{val})$ possède deux composantes correspondant aux états de conduction et de valence.

L'expérience^(IV-24) a montré, et la théorie^(IV-26) confirme, que les processus à trois bandes, quoique moins dispersifs, sont prépondérants dans Ge. En effet, le rapport $\frac{d_{3,0}^5}{d_{1,0}^5}$ augmente lorsqu'on s'éloigne du centre de la zone de Brillouin dans la direction ΓL .

En ce qui concerne Si, la très faible valeur de Δ_1 (0,03 eV) entraîne une modification dans l'expression de d_1 . Compte tenu du fait que :

$$\lim_{\Delta_1 \rightarrow 0} \frac{\chi^+ - \chi^-}{\Delta_1} = \frac{1}{2} \frac{d\chi}{d\omega}$$

d_1 prend la forme suivante :

$$d_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\sqrt{2} d_{3,0}^5 + \frac{1}{2} d_{1,0}^5 \right] \frac{d\chi}{d\omega} \frac{\langle \xi^2 \rangle}{a}^{1/2} \quad \text{éq. (IV-22)}$$

Seuls interviennent donc dans Si les processus de diffusion à deux bandes. Des calculs de potentiels de déformation par la méthode du pseudopotentiel (R. Zeyher, communication privée) montrent, comme dans le cas de Ge, une augmentation du rapport $\frac{d_{3,0}^5}{d_{1,0}^5}$ lorsqu'on s'éloigne du centre de la zone de Brillouin dans la direction ΓL . Nous donnons dans la figure (IV-16) les courbes représentatives des variations dans cette direction des potentiels de déformation $d_{3,0}^5$, $d_{1,0}^5 (\text{cond})$ et $d_{1,0}^5 (\text{val})$. Les valeurs obtenues en L sont différentes de celles trouvées au même point par Goroff et Kleinman^(IV-40), notées (G K) : $d_{3,0}^5 = 37$ eV au lieu de 15,4 eV (GK), $d_{1,0}^5 (\text{cond}) = -2,6$ eV au lieu de 2 eV (GK) et $d_{1,0}^5 (\text{val}) = -11$ eV au lieu de -3,8 eV (GK).

b) Contribution due aux transitions le long de (100)

Quoique cette contribution soit supposée négligeable^(IV-35), nous donnons néanmoins l'expression correspondante de la composante d_1 du tenseur Raman de symétrie Γ_{25}' :

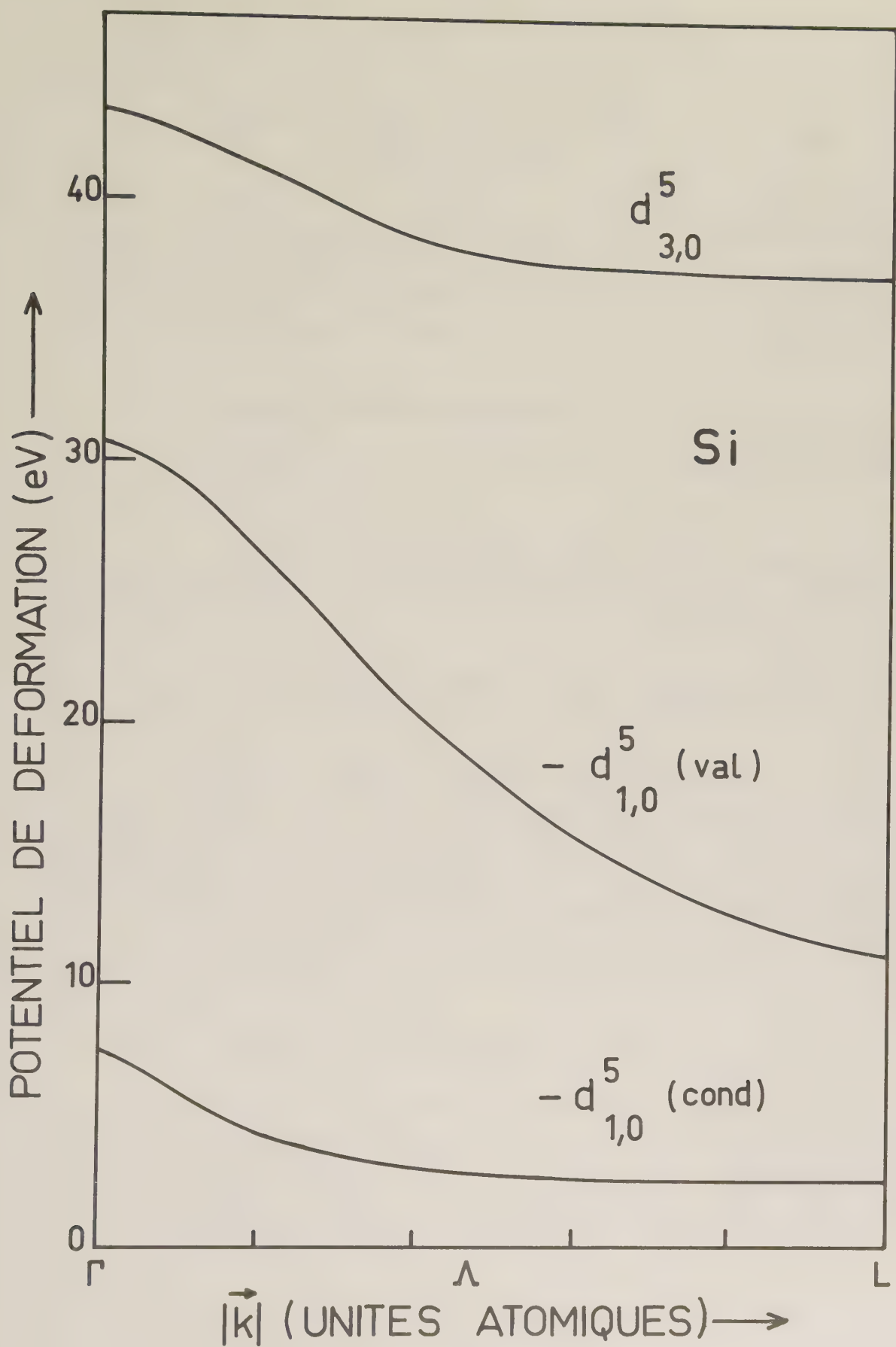


Fig. IV-16

$$d_1^{\{100\}} = \frac{1}{2} \frac{d\chi}{d\omega}^{\{100\}} d_{4,0}^t \frac{\langle \xi^2 \rangle^{1/2}}{a} \quad \text{éq. (IV-23)}$$

$d_{4,0}^t$ représente l'analogie relatif au phonon du potentiel de déformation $\mathcal{D}_4^t$ défini par Kane^(IV-41) dans le cas d'une contrainte uniaxiale appliquée selon l'axe (III) et $\chi^{\{100\}}$ la contribution à la susceptibilité électronique des transitions s'effectuant le long de la direction ΓX de la zone de Brillouin.

A.2 - Tenseurs de Raman correspondants à une diffusion du second ordre

La diffusion des excitations électroniques par deux phonons peut s'effectuer selon deux mécanismes :

(i) L'un, du type itératif, fait intervenir l'interaction électron-1phonon $H_{EL}^{(1)}$, traitée au deuxième ordre de la théorie de perturbation (IV-42,26).

(ii) L'autre, correspond à l'interaction électron-2phonons $H_{EL}^{(2)}$, traitée au premier ordre de la théorie de perturbation^(IV-42,43).

Le mécanisme (i) conduit à une résonance plus aigue que celle observée dans les spectres du premier ordre, mais n'est important que dans le cas de la diffusion par des phonons du centre de la zone de Brillouin^(IV-26). Quant au mécanisme (ii), renormalisé pour tenir en compte les processus (i) non résonants, il se révèle prédominant dans les spectres du second ordre des matériaux du type diamant et zincblende. C'est ce mécanisme que nous ferons jouer pour interpréter nos résultats sur la résonance des spectres du second ordre dans Si.

a) Composante irréductible de symétrie $\Gamma_{25'}$

Compte tenu de ce qui précède, l'expression de la composante d_2 se déduit de celle de d_1 donnée par l'équation (IV-22). Pour ce faire, on doit remplacer les potentiels de déformation $d_{3,0}^5$ et $d_{1,0}^5$ traduisant l'interaction électron-1phonon par ceux, D_3^5 et D_1^5 , relatifs à l'interaction électron-2phonons. D'autre part,

on doit faire figurer $\frac{\langle \xi_1^2 \rangle^{1/2} \langle \xi_2^2 \rangle^{1/2}}{a^2}$ à la place de $\frac{\langle \xi^2 \rangle^{1/2}}{a}$, ξ_1

et ξ_2 représentant les déplacements d'un atome de la cellule primitive par rapport à sa position d'équilibre correspondant aux deux phonons responsables de la diffusion.

La composante d_2 du tenseur de Raman, pour une paire donnée de phonons, s'écrit donc :

$$d_2 = \frac{4}{\sqrt{3}} \left[D_3^5 + \frac{1}{2\sqrt{2}} D_1^5 \right] \frac{d\chi}{d\omega} \frac{\langle \xi_1^2 \rangle^{1/2} \langle \xi_2^2 \rangle^{1/2}}{a^2}$$

éq. (IV-24)

Le facteur numérique multiplicatif figurant dans l'équation (IV-24) a été introduit par souci de cohérence avec les définitions des potentiels de déformation déjà données pour Ge^(IV-26).

b) Composante irréductible de symétrie Γ_1

Cette composante, qui domine dans les spectres du second ordre, correspond à des processus de diffusion à deux bandes. Son expression, pour une paire donnée de phonons, est la suivante^(IV-26) :

$$a_2 = \frac{4}{3} D_1 \frac{d\chi}{d\omega} \frac{\langle \xi_1^2 \rangle^{1/2} \langle \xi_2^2 \rangle^{1/2}}{a^2}$$

éq. (IV-25)

D_1 représente le potentiel d'interaction électron-2phonons correspondant.

On peut modifier les équations (IV-22-25) de manière à tenir compte de la valeur finie de la fréquence $\Omega = \omega_i - \omega_d$ en remplaçant $\frac{d\chi}{d\omega}$ par

$$\frac{\chi(\omega_i) - \chi(\omega_i - \Omega)}{\Omega}$$

Nous avons pris cette précaution pour tracer les courbes théoriques reproduites sur toutes les figures proposées.

B - Expérience

Pour explorer le domaine d'énergie compris entre 2,6 eV et 3,4 eV, nous avons utilisé un laser à colorant pulsé, exigeant pour la détection du signal Raman diffusé une électronique particulière. Nous précisons dans les lignes qui suivent l'appareillage utilisé.

B.1 - Description du dispositif expérimental

Ce dispositif expérimental, mis au point par M.I. Bell et R.N. Tyte^(I-8) est représenté sur la figure (IV-17).

Un laser à azote (A.V.C.O. modèle C950) délivre un faisceau lumineux pulsé de puissance 100 KW. La durée des impulsions est de 10 ns, la longueur d'onde du rayonnement émis de 3371 Å. On obtient une puissance moyenne de 50 mW environ pour une fréquence de répétition des impulsions égale à 100 s⁻¹.

Une lentille cylindrique focalise le faisceau lumineux sur une cellule dans laquelle circule le colorant. La cavité du laser pompé est constituée par une lame de quartz et un réseau travaillant par réflexion. Un système afocal situé entre réseau et cellule permet d'illuminer toute la partie utile de ce dernier, afin d'atteindre la meilleure résolution possible ; la largeur typique d'une raie émise par le laser à colorant est alors de 1 Å.

La fluorescence spontanée du colorant, qui vient se superposer au rayonnement stimulé émis par le laser à colorant et sélectionné en longueur d'onde par le réseau, subit une diffusion élastique sur l'échantillon. Lorsque la fréquence du signal Raman à détecter se trouve dans la bande de fréquences du signal de fluorescence, le rayonnement inélastiquement diffusé par l'échantillon peut être totalement masqué. On supprime cette lumière parasite due à la fluorescence en disposant à la sortie du laser à colorant un monochromateur SPEX de focale 0,25 m, dont le taux de rejet est de 10³ à 30 Å du milieu de la bande passante.

Une faible partie du faisceau incident, avant d'illuminer l'échantillon, est déviée vers une photodiode rapide au silicium pour une mesure relative de la puissance du faisceau laser.

Le signal Raman est détecté par un photomultiplicateur équipé d'un tube RCA C31034 fonctionnant sur le mode comptage de photons. Les impulsions provenant du photomultiplicateur sont amplifiées et envoyées dans le box-car intégrateur

synchronisé sur le laser à N_2 et qui agit comme une porte linéaire de 5 μ s . Les impulsions dues au bruit de fond du tube n'atteignent donc l'électronique de comptage que lorsque la porte du box-car est ouverte. Le bruit de fond, réduit dans un rapport 210^3 pour un taux de répétition du laser de 100 s^{-1} , se trouve pratiquement éliminé et l'on peut alors détecter un signal de quelques coups par seconde.

B.2 - Détails expérimentaux

L'échantillon étudié est un monocristal de Si, de résistivité $1100\Omega\cdot\text{cm}$. La face (100) irradiée par le faisceau laser a subi un polissage mécanique suivi d'un polissage au Syton, comme nous l'avons déjà précisé à propos de notre étude de pression sur Si.

Le rayonnement incident était polarisé selon la direction (001), et le rayonnement diffusé non analysé au cours de toutes nos expériences. Les spectres du second ordre correspondent donc à la somme $\Gamma_1 + 4\Gamma_{12} + \Gamma_{25}$, des composantes irréductibles du tenseur de Raman, mais étant donnée l'importance relative de ces dernières, cette somme se réduit à $\Gamma_1 + \Gamma_{25}$.

Nous avons exploré le domaine d'énergie compris entre 2,6eV et 3,4eV grâce à une série de colorants dont nous donnons la liste dans la table (IV-2), où sont également précisés les solvants utilisés et les régions spectrales accessibles à chaque colorant.

La puissance moyenne obtenue est faible, d'environ 3mW dans le bleu et réduite à 300 μ W dans l'ultra-violet. Grâce aux lasers à gaz He-Cd (SPECTRA PHYSICS, modèle 185), Ar^+ (SPECTRA PHYSICS, modèle 170) et Kr^+ (SPECTRA PHYSICS, modèle 165), nous avons pu disposer de six raies excitatrices supplémentaires dans l'ultra-violet, de longueurs d'onde comprises entre 3638 Å et 3250 Å .

C - Résultats et discussion

Ce paragraphe est consacré à la description de nos résultats concernant la résonance observée sur les spectres Raman des premier et second ordre, suivie du calcul de certains potentiels de déformation mesurant les interactions électron-2phonons.

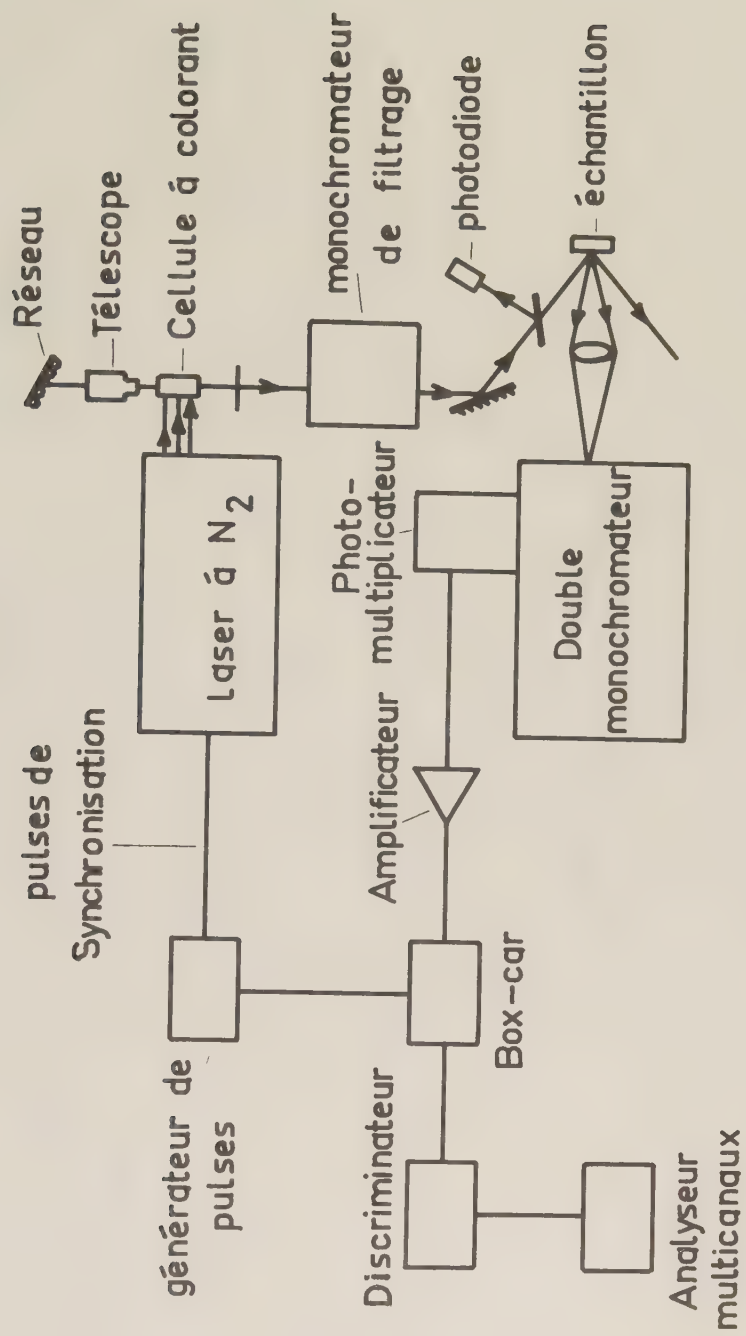


Fig. IV-17

COLORANT	SOLVANT	CONCENTRATION	DOMAINE SPECTRAL (nm)
7-diethylamino-4-methylcoumarin	Methanol	5×10^{-3} M	483 - 443
7-ethylamino-4,6-dimethylcoumarin	Methanol	5×10^{-3} M	473 - 435
7-amino-4-methyl-coumarin	Methanol	5×10^{-3} M	459 - 423
POPOP	Toluene	1×10^{-3} M	423 - 417
Diphenyl Stilbene	Toluene	Saturé	414 - 405
α - NPO	Toluene	$5 \cdot 10^{-3}$ M	409 - 398
AVCO 17/67			398 - 380
AVCO 17/50			379 - 360

TABLE (IV-2)

C.1 - Résonance du spectre du premier ordre

Nous avons suivi l'évolution du spectre Raman du premier ordre pour des énergies excitatrices comprises entre 2,35 eV et 3,8 eV en utilisant comme sources de rayonnement le laser puisé à colorant et les lasers à gaz précédemment cités (§ III-B.2).

Les intensités mesurées ont été corrigées de la loi en ω_i^4 et de la fonction d'appareil, ainsi que de l'absorption et de la réflexion, selon les prescriptions du paragraphe (I-B). Nous avons utilisé pour ce faire les valeurs du coefficient d'absorption mesuré par Dash et Newman^(IV-44) entre 1,1 et 3,4 eV ; pour les énergies supérieures à 3,4 eV, nous avons utilisé les résultats déduits des courbes de réflectivité de Philipp^(IV-37) par l'analyse de Kramers-Kronig qu'il en a effectuée.

La figure (IV-18) reproduit la courbe de résonance obtenue. On observe un maximum prononcé localisé à 3,35 eV, ainsi qu'un épaulement aux alentours de 2,9 eV. La structure à 3,35 eV correspond aux gaps E'_0 et E_1 . Nous avons représenté sur la même figure la courbe représentant les variations de $\left| \frac{d\chi}{d\omega} \right|^2$ avec l'énergie, obtenue à partir des mesures de réflectivité de Philipp^(IV-37). L'accord entre courbes expérimentale et théorique est satisfaisant. On note cependant que le maximum présenté par la courbe théorique est localisé à 3,43 eV alors qu'il est situé à 3,35 eV dans la courbe expérimentale. Ce décalage du maximum expérimental aurait le signe imposé par l'échauffement de l'échantillon, mais cette explication paraît peu plausible, étant donnée la faible puissance délivrée par le laser pulsé à colorant. Il conviendrait plutôt d'imputer ce déplacement aux incertitudes dont est entachée la détermination des coefficients d'absorption, qui nous ont permis de corriger les intensités mesurées.

L'épaulement situé à 2,9 eV dans la courbe expérimentale ne correspond à aucune structure observée jusqu'alors dans les mesures des constantes optiques de Si. Néanmoins, la courbe théorique représentant $\left| \frac{d\chi}{d\omega} \right|^2$ présente elle aussi un épaulement, quoique moins prononcé, pour la même énergie. Nous avons reproduit sur la figure (IV-19) les contributions à $\left| \frac{d\chi}{d\omega} \right|^2$ des parties réelle et imaginaire de χ (en réalité, la figure (IV-19) est relative non à $\left| \frac{d\chi}{d\omega} \right|^2$ mais à $\left| \frac{d\epsilon}{d\omega} \right|^2$, qui lui est proportionnel). On constate que l'épaulement est lié à l'accroissement

important de la dérivée de la partie imaginaire de la constante diélectrique dans ce domaine d'énergie. Un accroissement du couplage électron-phonon dans ce même domaine y accentue la résonance et révèle cet épaulement de manière plus sensible.

C.2 - Résonance du spectre du second ordre

Les spectres du second ordre étant bien moins intenses que ceux du premier ordre (100 fois moins, typiquement), nous n'avons pu utiliser le laser pulsé à colorant. Nos mesures sont relatives aux raies excitatrices des lasers à gaz situées dans le bleu et l'ultra-violet.

a) Branche optique

La figure (IV-20) donne une idée de l'évolution de la branche optique des spectres du second ordre avec la longueur d'onde excitatrice. Les flèches indiquent les structures 2TO(X), 2TO(W) et 2TO(L) que nous avons étudiées.

Nous avons inclus sur cette figure le spectre enregistré à $T = 62$ K par Klein et al. ^(IV-45) en utilisant comme raie excitatrice la raie $1,06 \mu$ d'un laser Nd-Yag. Sur cette figure, la branche optique des spectres du second ordre relatifs aux différentes raies excitatrices était exploré de 875 cm^{-1} à 1075 cm^{-1} . On n'observe pas de modification des spectres entre $1,17 \text{ eV}$ et $2,8 \text{ eV}$. Dans cet intervalle d'énergie, le spectre optique reproduit fidèlement la courbe représentant la densité d'états à un phonon ^(IV-28) dans laquelle l'échelle des énergies aurait été doublée. Au-delà de $2,8 \text{ eV}$, on observe un épaulement dont le nombre d'onde est légèrement inférieur au double de celui du phonon optique à $\vec{k} = \vec{0}$. Cette structure, notée 2TO(Γ), est l'analogue de celle observée dans Ge pour des énergies excitatrices supérieures à celle du gap E_1 ^(IV-26), attribuée à des processus itératifs du type (i) décrits au paragraphe (III-A.2). Comme on le constate sur la figure (IV-20), cette structure continue à s'affirmer pour l'énergie excitatrice de $3,72 \text{ eV}$. Ce comportement suggère que la principale contribution à cette structure n'est pas due au gap E_1 mais plutôt au gap E_0 ($4,18 \text{ eV}$), voire même au gap E_2 ($4,31 \text{ eV}$) ^(IV-46).

On remarque aussi, sur la même figure, une variation nette des intensités relatives des structures 2TO(L) et 2TO(W) entre $3,54 \text{ eV}$ ($3507 \text{ \AA}$) et $3,72 \text{ eV}$ ($3334 \text{ \AA}$). Cette dernière structure disparaît d'ailleurs à $3,72 \text{ eV}$, tandis que la structure 2TO(L) persiste. Un effet analogue a été observé dans Ge au voisinage de 2.6 eV .

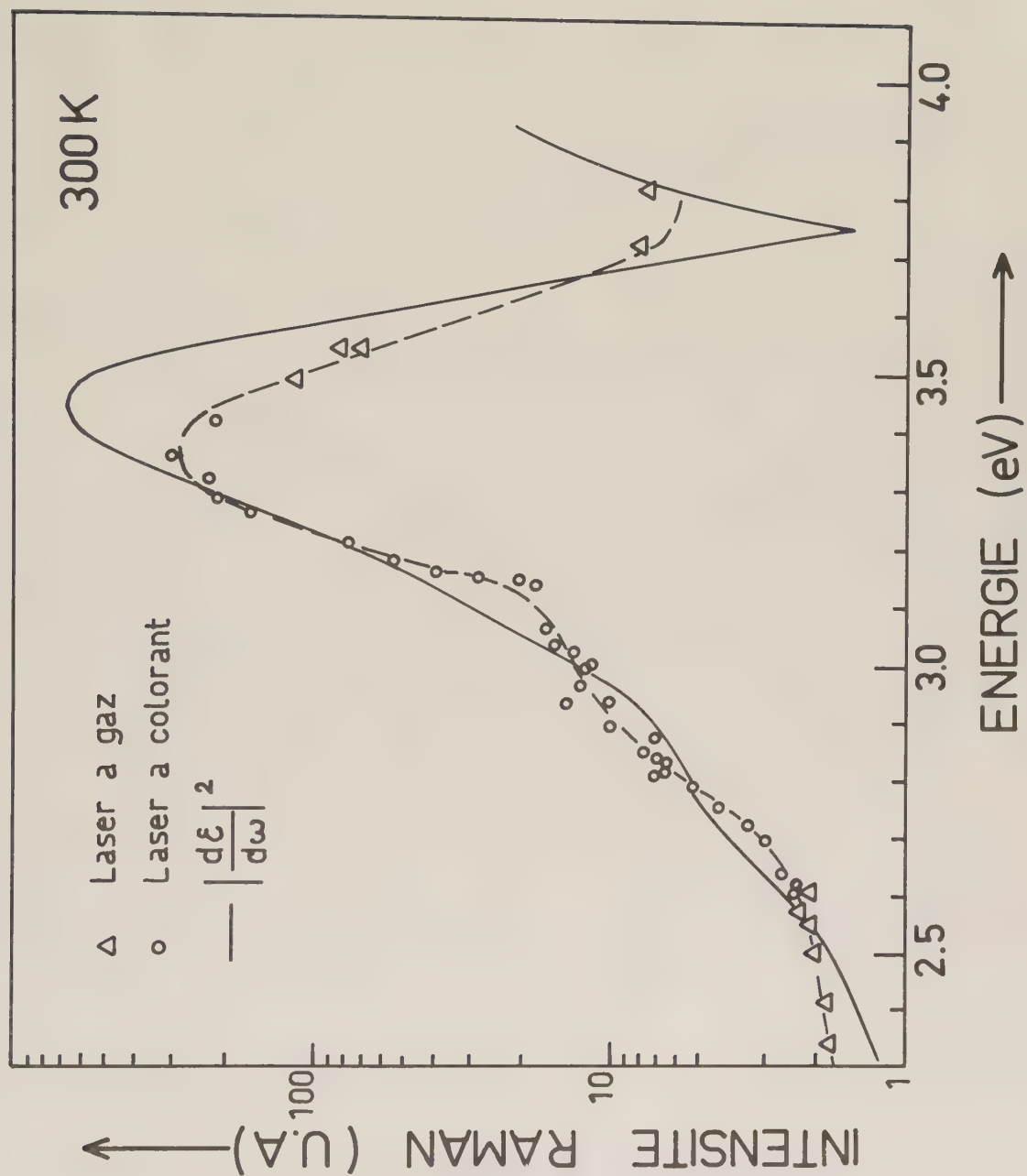


Fig. IV-18

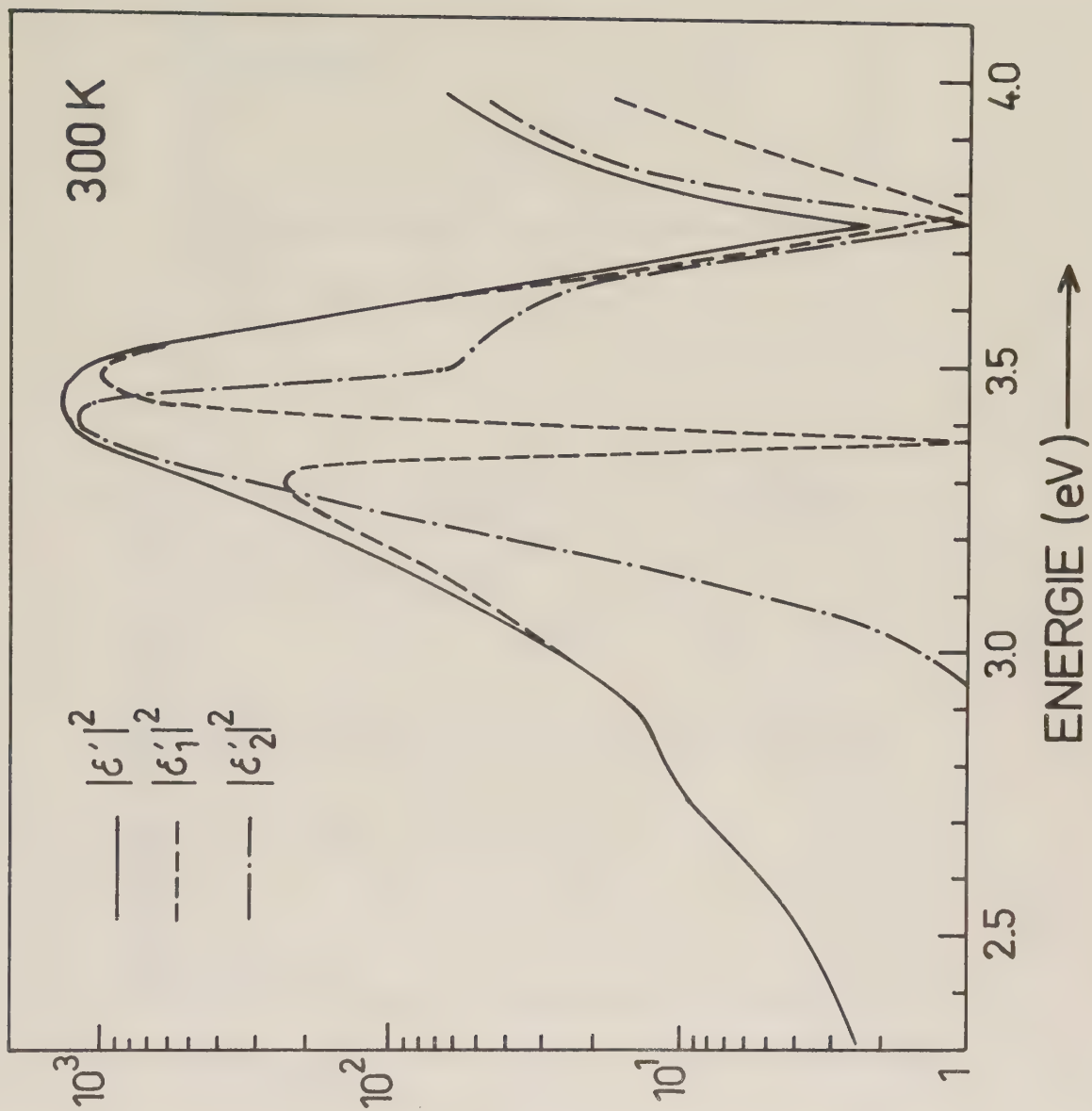


Fig. IV-19

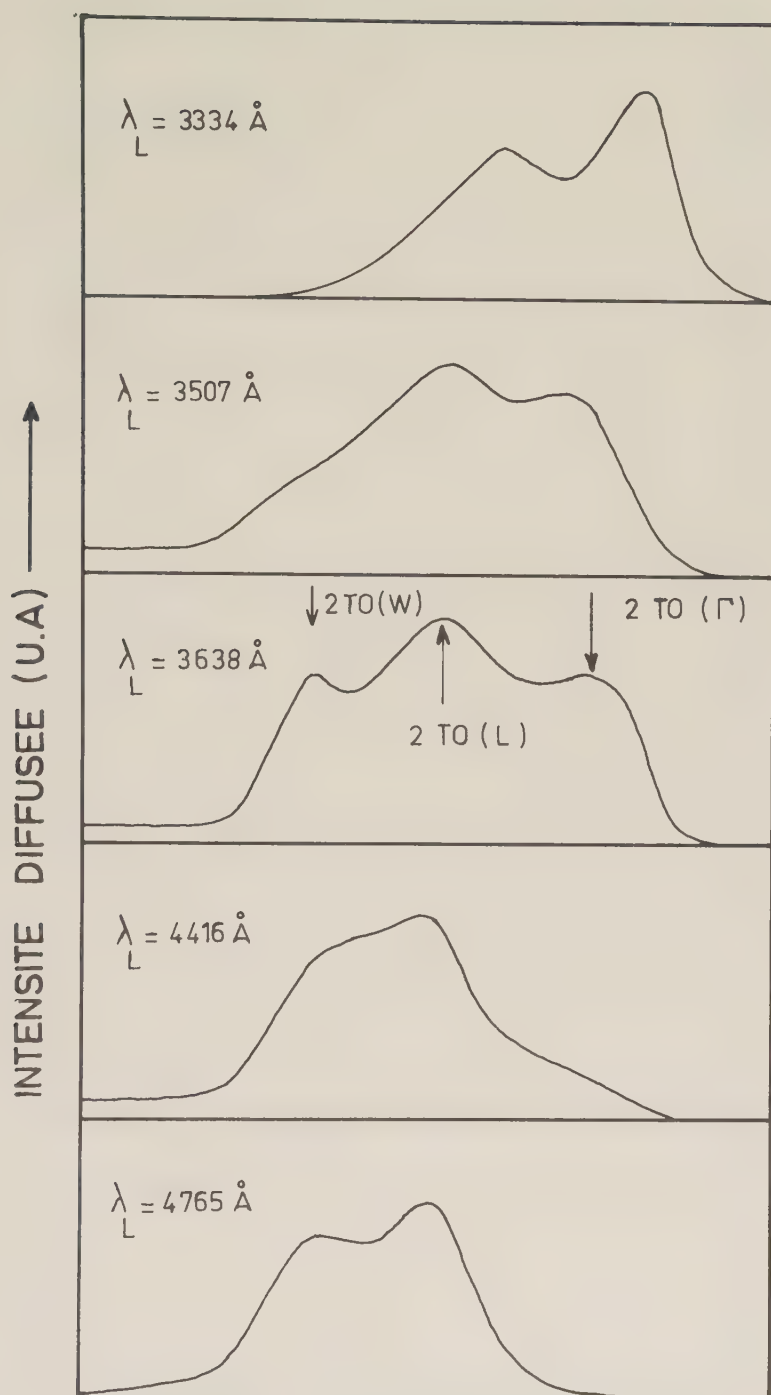


Fig.IV. 20 (a)

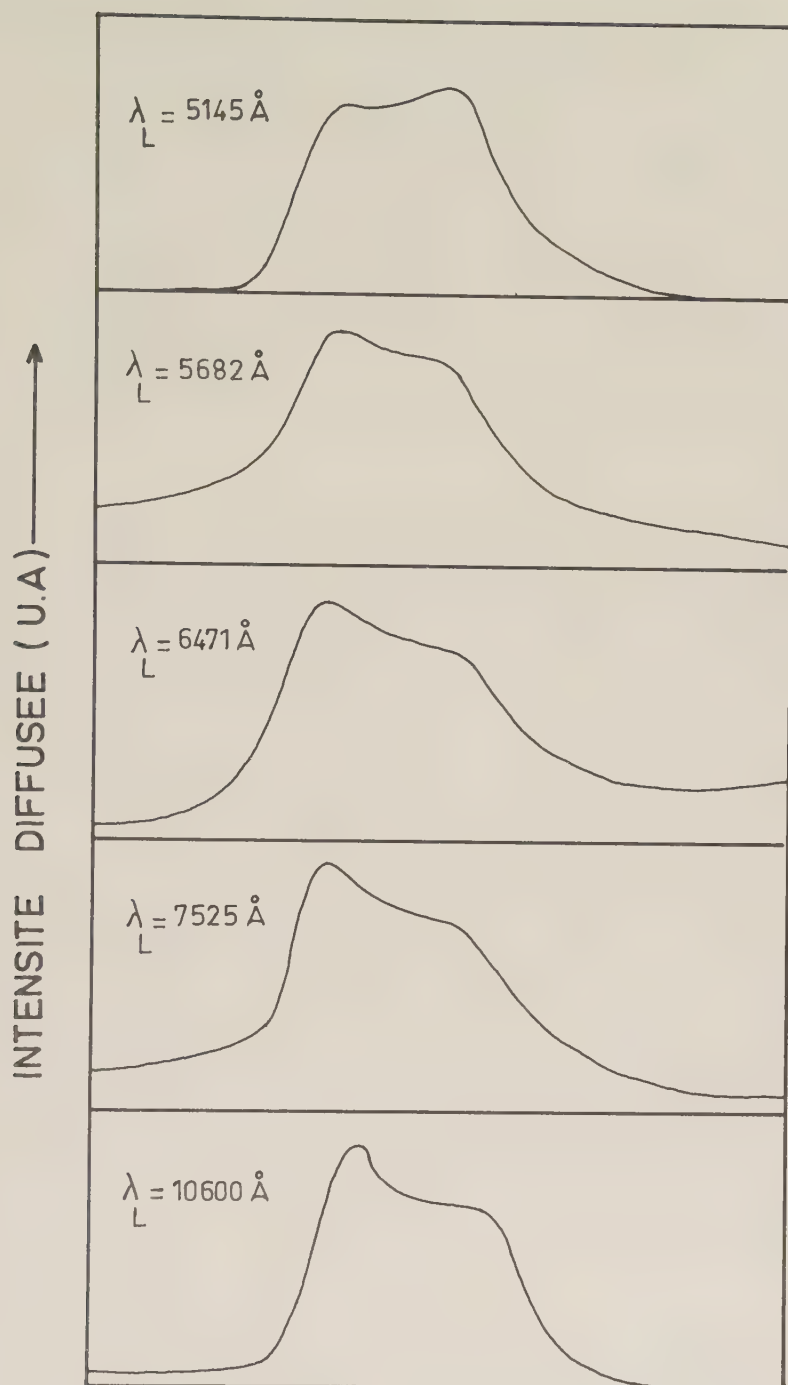


Fig.IV. 20 (b)

Le comportement du 2TO(L) a été attribué à des processus itératifs faisant intervenir des états intermédiaires de paires électron-trou dont le vecteur d'onde est celui du phonon TO(L)^(IV-26). La résonance de la structure 2TO(L) au voisinage de 2,6 eV dans Ge serait due au gap indirect relatif à des transitions entre L'_3 et la région X- Σ de la zone de Brillouin correspondant au premier maximum de la densité d'états de la bande de conduction. L'existence d'un gap analogue dans Si (IV-47), d'énergie voisine de 3,7 eV, nous autorise à donner la même interprétation de l'accroissement, dans ce domaine d'énergie, de l'intensité de la structure 2TO(L) par rapport à celle de 2TO(W). Des mesures effectuées pour des énergies excitatrices supérieures à 3,72 eV permettraient de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

D'autre part, on doit noter une inversion de l'intensité relative des deux structures envisagées entre les énergies excitatrices 2,41 eV (5145 Å) et 2,18 eV (5682 Å). On l'attribue à un effet de résonance dû au gap indirect^(IV-45) d'énergie 1,17 eV qui correspond à des états de paires électron-trou différant d'un vecteur d'onde égal à celui du phonon TO(X).

b) Branche acoustique

Nous avons représenté sur la figure (IV-21) la branche acoustique des spectres du second ordre enregistrés en utilisant quatre raies excitatrices dont les longueurs d'onde sont précisées sur cette même figure. Nous leur avons adjoint les spectres à 1,06 μ et 5145 Å extraits respectivement des références (IV-45) et (IV-31). La branche acoustique, dans laquelle la composante irréductible Γ_1 se révèle être de loin la plus importante, correspond à des harmoniques des fréquences de phonons transverses acoustiques. Les structures localisées à 230 cm^{-1} , 302 cm^{-1} et 432 cm^{-1} et indiquées par des flèches sur la figure (IV-21) ont été assignées (IV-31) à des harmoniques de phonons transverses acoustiques situés respectivement aux points L, X et Σ de la zone de Brillouin, dont les fréquences ont été déterminées par diffusion neutronique^(III-53).

La résonance à basse énergie de la structure 2TA(X) est attribuée^(IV-45) à des processus itératifs faisant intervenir des états intermédiaires de paires électron-trou correspondant au premier gap indirect dans Si, d'énergie 1,17 eV (IV-32). Dans le domaine d'énergie que nous avons exploré, bien que notre étude à ce sujet soit incomplète étant données les rares données expérimentales dont nous disposons, nous pensons que cette structure résonne de manière analogue à celles de la branche optique.

C.3 - Détermination des potentiels de déformation

Nous avons fait figurer, en même temps que la courbe représentative des variations de $\left| \frac{d\chi}{d\omega} \right|^2$, les points expérimentaux relatifs à la résonance des structures 2TO(W) et 2TO(L) sur la figure (IV-22). L'accord, comme on le constate, s'avère suffisamment bon pour que se trouve justifiée l'utilisation, pour le calcul des potentiels de déformation, des expressions données au paragraphe (III-A2).

La détermination du potentiel de déformation relatif à une structure donnée exige la mesure de l'intensité diffusée correspondante, c'est-à-dire celle de l'aire de la surface occupée par cette structure sur le spectre Raman. Or il est impossible, aussi bien dans la branche optique que dans la branche acoustique, de séparer la contribution d'un point critique de celle d'autres points de la densité d'états à deux phonons. Nous avons donc mesuré l'aire totale de la surface occupée par une branche dans le spectre, à laquelle contribue en majeure partie le point critique dominant. Nous avons ainsi déterminé les potentiels de déformation relatifs aux modes 2TO(L) pour la branche optique et 2TA(X) pour la branche acoustique.

a) Potentiels de déformation relatifs au mode 2TO(L)

Comme nous l'avons précisé plus haut, les spectres du second ordre correspondent à la somme $\Gamma_1 + 4 \Gamma_{12} + \Gamma_{25}$, des composantes irréductibles du tenseur de Raman réduite à $\Gamma_1 + \Gamma_{25}$, en ce qui concerne la branche optique. Nous n'avons pas étudié séparément la résonance relative à la composante Γ_{25} , mais nous avons pu extraire de l'intensité mesurée celles correspondant aux composantes Γ_1 et Γ_{25} , de la façon suivante : la décomposition des spectres Raman du second ordre en composantes irréductibles, effectuée pour deux longueurs d'onde différentes ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$ (IV-30) et $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ (IV-31)) donne un rapport constant et égal à 4,1 entre l'intensité de la composante Γ_1 et celle de la composante Γ_{25} . Nous avons étendu ce résultat à tout le domaine d'énergie étudié.

(i) Désignons par $I_2(\Gamma_1)$ et $I_1(\Gamma_{25})$ les intensités diffusées relatives aux composantes irréductibles du tenseur de Raman de symétrie Γ_1 et Γ_{25} , lors de processus du second et du premier ordre, respectivement. Les équations (IV-22) et (IV-25) permettent d'écrire le rapport $\frac{I_2(\Gamma_1)}{I_1(\Gamma_{25})}$ sous la forme :

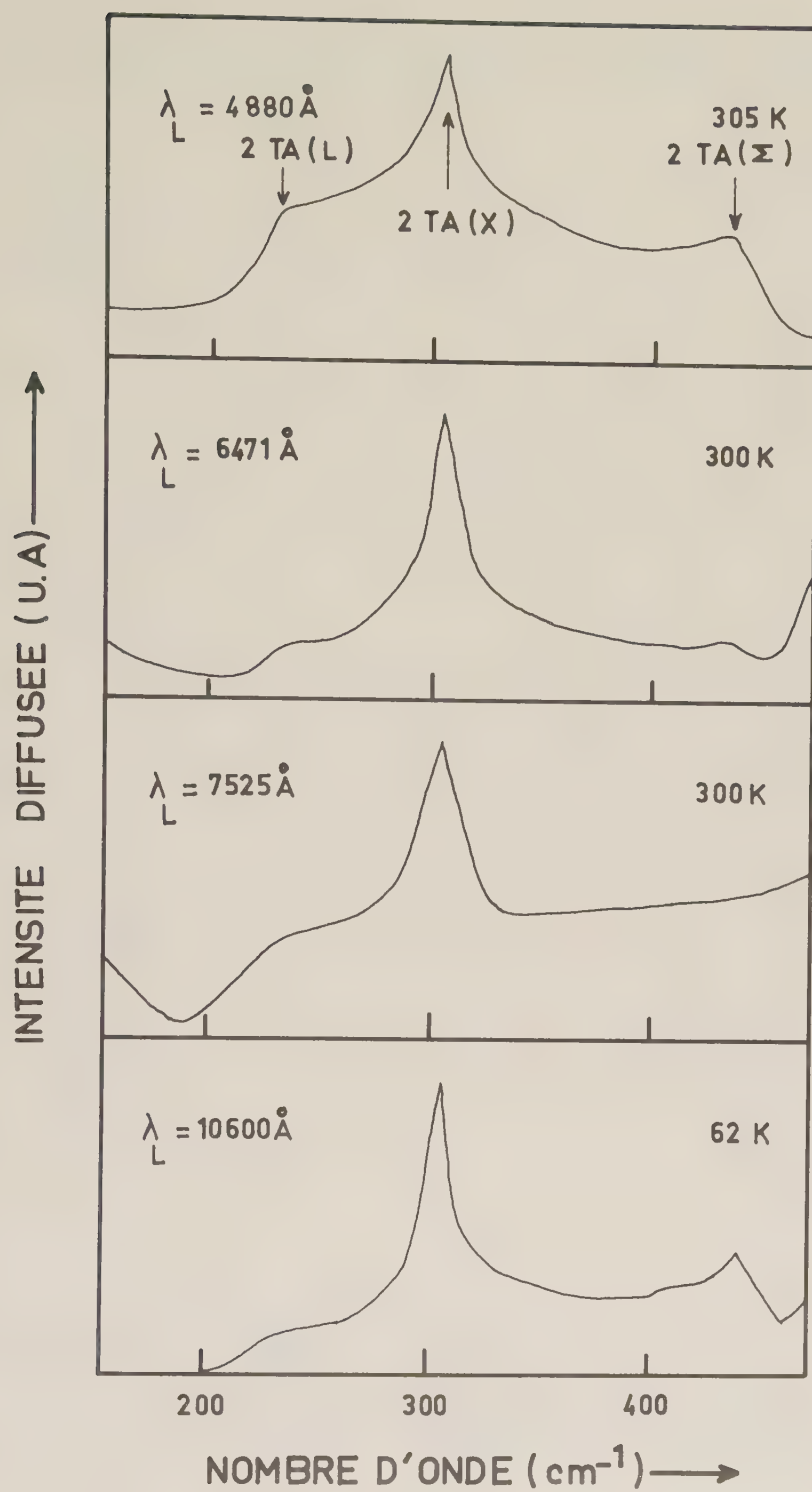


Fig. IV-21

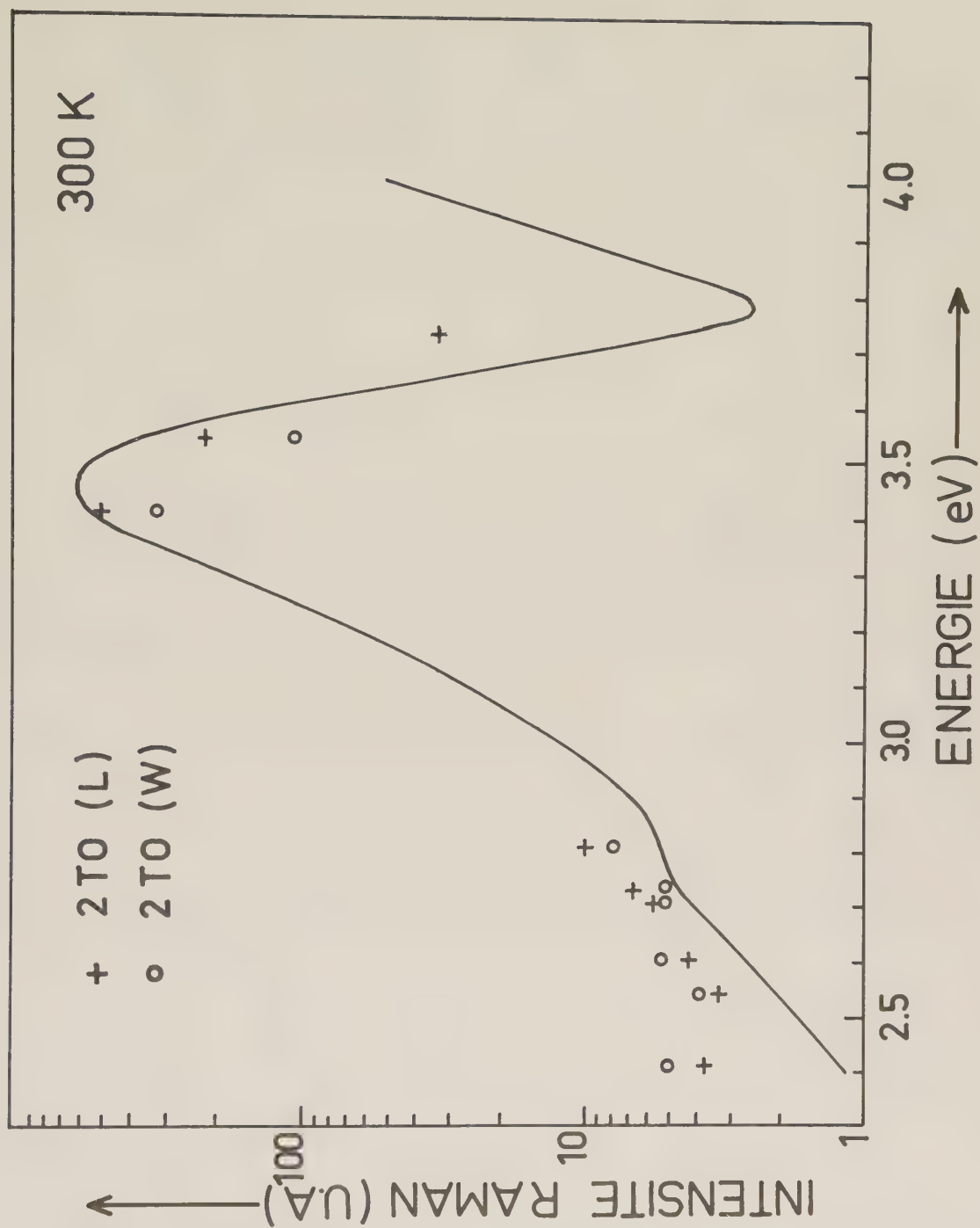


Fig. IV-22

$$\frac{I_2(\Gamma_1)}{I_1(\Gamma_{25'})} = \left| \frac{\frac{4}{3} \left(\frac{d\chi}{d\omega} \right)_2 D_1 \frac{\langle \xi^2 \rangle}{a^2}}{\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{d\chi}{d\omega} \right)_1 \left[\sqrt{2} d_{3,0}^5 + \frac{1}{2} d_{1,0}^5 \right] \frac{\langle \xi^2 \rangle^{1/2}}{a}} \right|^2 2 \left(\frac{N}{2} \right)$$

éq. (IV-26)

Dans cette expression

$$- \quad \langle \xi^2 \rangle = \frac{\hbar}{4MN\Omega} (1+n_0)$$

où M est la masse d'un atome du matériau, Ω la fréquence du mode envisagé et n_0 le facteur de Bose correspondant, N le nombre de cellules primitives du cristal.

- Le facteur multiplicatif 2 est un facteur de dégénérescence lié à la transversalité des phonons.

- $\frac{N}{2}$ représente le nombre de paires de phonons participant à la diffusion du second ordre.

- $\left(\frac{d\chi}{d\omega} \right)_1$ et $\left(\frac{d\chi}{d\omega} \right)_2$ sont les fonctions théoriques utilisées pour rendre compte

des courbes de résonance du spectre du premier ordre et de la structure 2TO(L) du spectre du second ordre.

Rappelons que le rapport $\frac{I_2(\Gamma_1)}{I_1(\Gamma_{25'})}$ est mesuré expérimentalement par le rapport $\frac{S_2(\Gamma_1)}{S_1(\Gamma_{25'})}$ des aires des surfaces occupées par les structures du second et premier ordre envisagées.

L'équation (IV-26) permet de calculer D_1 connaissant les valeurs de $d_{3,0}^5$ et $d_{1,0}^5$. En adoptant pour celles-ci les valeurs $d_{3,0}^5 = 38$ eV et $d_{1,0}^5 = 16$ eV correspondant à un point Λ du milieu de la zone de Brillouin, relatif au gap E_1 au voisinage duquel on étudie la résonance, et compte tenu de $\frac{S_2(\Gamma_1)}{S_1(\Gamma_{25'})} = 0.083$

évalué à 3,408 eV, on trouve

$$D_1 \left[2TO(L) \right] = 1 \ 330 \text{ eV}$$

(ii) Désignons par $I_2(\Gamma_1)$ et $I_2(\Gamma_{25'})$ les intensités diffusées au second ordre, correspondant aux composantes irréductibles Γ_1 et $\Gamma_{25'}$ du tenseur de Raman. Nous pouvons écrire, compte tenu des équations (IV-24) et (IV-25) :

$$\frac{I_2(\Gamma_1)}{I_2(\Gamma_{25'})} = \left| \frac{\frac{4}{3} \left(\frac{d\chi}{d\omega} \right)_2 D_1 \frac{\langle \xi^2 \rangle}{a^2}}{\frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{d\chi}{d\omega} \right)_2 \left[D_3^5 + \frac{1}{2\sqrt{2}} D_1^5 \right] \frac{\langle \xi^2 \rangle}{a^2}} \right|^2 \quad \text{éq. (IV-27)}$$

Connaissant le rapport $\frac{I_2(\Gamma_1)}{I_2(\Gamma_{25'})} = 4,1$ (IV-30,31) et ayant calculé

D_1 , on en déduit

$$\left[D_3^5 + \frac{1}{2\sqrt{2}} D_1^5 \right]_{2TO(L)} = 380 \text{ eV}$$

b) Potentiel de déformation relatif au mode 2TA(X)

En ce qui concerne la branche acoustique, la somme $\Gamma_1 + 4 \Gamma_{12} + \Gamma_{25'}$ se réduit à Γ_1 de sorte que seul le potentiel de déformation $D_1 [2TA(X)]$ peut être déterminé expérimentalement. L'expression permettant d'atteindre sa valeur est identique à celle donnée dans le cas de la branche optique (équation (IV-26)). En adoptant pour $\frac{I_2(\Gamma_1)}{I_2(\Gamma_{25'})}$ le rapport des aires mesurées à 3,408 eV, égal à

0,0266, on obtient :

$$D_1 \left[2TA(X) \right] = 90 \text{ eV}$$

		D_1	D_3^5, D_{15} $D_3^5 + \frac{1}{2\sqrt{2}} D_1^5$	D_1^5	D_3^3
$S_i(E_1)$	2TO	1330	380	-	-
	2TA	90	-	-	-
$G_e(E_1)$ (a)	2TO	2535	540	0	470
	2TA	170	0	0	0
$G_{aP}(E_o)$ (b)	2TO	1670	-	-	-
	2LO	2180	-	-	-
	TO+LO	-	450	-	-
	2TA	675	-	-	-
$Z_nTe(E_o)$ (c)	2TA	675	-	-	-
	2LO	0	-	-	-
	TA+LO	-	400	-	-
	TO+LO	-	115	-	-

Table (IV-3)

Valeurs des potentiels de déformation à 300 K

(a) Référence (IV-26)

(b) Référence (IV-42)

(c) Référence (IV-48)

Nous avons consigné sur la table (IV-3) les valeurs des différents potentiels de déformation déterminés pour Si, conjointement à ceux obtenus pour d'autres semiconducteurs au voisinage des gap E_1 (Ge) et E_0 (GaP, Zn Te).

On constate une grande similarité entre Ge et Si, quoique les valeurs des potentiels de déformation correspondants soient plus faibles dans Si.

D - Conclusion

Nous avons étudié la résonance des spectres du premier et du second ordre dans Si relative au domaine d'énergie compris entre 2,3 eV et 3,8 eV.

L'évolution des spectres du premier ordre a pu être suivie grâce à l'emploi des raies excitatrices de différents lasers à gaz (He-Cd , Ar^+ , Kr^+) et d'un laser pulsé à colorant. La faible section efficace de la diffusion du second ordre a restreint notre investigation aux seules raies des lasers à gaz de puissance suffisante.

Les courbes de résonance des spectres du premier et du second ordre présentent une grande similitude et sont bien décrites par les variations avec l'énergie du carré du module de la dérivée, par rapport à l'énergie, de la susceptibilité électronique puisque dans Si ce sont les processus à deux bandes qui sont responsables de la diffusion.

Grâce à cette étude, nous avons déterminé les potentiels de déformation correspondant aux interactions électron-2phonons, associés à certaines structures des spectres Raman du second ordre, connaissant les potentiels de déformation relatifs aux interactions électron-1phonon intervenant dans la diffusion résonnante du premier ordre.

BIBLIOGRAPHIE (Chapitre IV)

- IV - 1 A. Pinczuk et E. Burstein : Surface Science 37 153 (1973)
- IV - 2 R. ZEYHER Chin-Sen Ting et J.L. Birman : Phys. Rev. (à paraître)
et références citées dans cet article.
- IV - 3 E. Burstein et A. Pinczuk : The Physics of Optoelectronic Materials,
édité par Walter A. Albers, Jr. Plenum Press (1971) p. 33
- IV - 4 A.K. Ganguly et J.L. Birman : Phys. Rev. 162 806 (1967)
- IV - 5 G.L. Bir et G.E. Pikus : Soviet Phys. Solid State 2 2039 (1961)
- IV - 6 F. Cerdeira, W. Dreybrodt et M. Cardona : Solid State Commun. 10 591 (1972)
- IV - 7 A. Pinczuk et E. Burstein : Proceedings of the 10th International
Conférence on the Physics of Semiconductors, Cambridge Mass. (1970) p. 727
- IV - 8 R. Loudon : Journal de Physique 26 677 (1965)
- IV - 9 J.B. Renucci, M.A. Renucci et M. Cardona : Solid State Comm. 9 1235 (1971)
- IV - 10 J.B. Renucci, W. Richter, M. Cardona et E. Schönherr : Phys. Stat. Sol.
(b) 60 299 (1973) ; Proc. Int. Conférence of the Physics of Semimetals
and Narrow gap semiconductors (Nice-Cardiff Septembre 1973), à paraître.
- IV - 11 M. Cardona et D.L. Greenaway : Phys. Rev. 133 A 1685 (1964)
- IV - 12 A.P. Lenham, D.M. Treherne et R.J. Metcalfe : J. Opt. Am. Soc. 55
1072 (1965)
- IV - 13 P.Y. Wang et A.L. Jain : Optics Commun. 3 412 (1971)
- IV - 14 P.Y. Wang et A.L. Jain : Phys. Rev. B2 2978 (1970)
- IV - 15 L. Smith et A.L. Jain : Optics Commun. 5 413 (1972)
- IV - 16 L.M. Falicov et S. Golin : Phys. Rev. 137 A 871 (1965)
- IV - 17 P.J. Lin et J.C. Phillips : Phys. Rev. 147 469 (1966)
- IV - 18 S. Golin : Phys. Rev. 166 643 (1968)
- IV - 19 R. Loudon : Adv. Phys. 13 423 (1964)

- IV - 20 P.J. Lin-Chung : J. Phys. Chem. Solids 31 2199 (1970)
- IV - 21 M.S. Dresselhaus : The Physics of Semimetals and Narrow-Gap Semiconductors, édité par D.L. Carter et R.T. Bate, Pergamon Press (1971) p.3
- IV - 22 S.J. Freedman et H.J. Juretschke : Phys. Rev. 124 1379 (1961)
- IV - 23 J.B. Renucci, R.N. Tyte et M. Cardona : à paraître
- IV - 24 F. Cerdeira, W. Dreybrodt et M. Cardona : Solid State Commun. 10 591 (1972)
- IV - 25 M.A. Renucci, J.B. Renucci et M. Cardona : Solid State Commun : sous presse
- IV - 26 M.A. Renucci, J.B. Renucci, R. Zeyher et M. Cardona : soumis à Phys. Rev.
- IV - 27 M. Cardona et F.H. Pollak : Phys. Rev. 142 530 (1966)
- IV - 28 G. Nilsson et G. Nelin : Phys. Rev. 6B 3777 (1972)
- IV - 29 B.A. Weinstein et M. Cardona : Phys. Rev. B7 2545 (1973)
- IV - 30 B.A. Weinstein et M. Cardona : Solid State Commun. 10 96 (1972)
- IV - 31 P.A. Temple et C.E. Hathaway : Phys. Rev. B7 3685 (1973)
- IV - 32 K.L. Shaklee et R.E. Nahory : Phys. Rev. Letters 24 942 (1970)
- IV - 33 R.A. Forman, D.E. Aspnes et M. Cardona : J. Phys. Chem. Solids 31 227 (1970)
- IV - 34 E.O. Kane : Phys. Rev. 146 558 (1966)
- IV - 35 F.H. Pollak et G.W. Rubloff : Phys. Rev. Letters 29 789 (1972)
- IV - 36 M. Cardona : "Atomic Structure and Properties of Solids" édité par E. Burstein (Academic Press, Inc., New York, 1972) p. 514
- IV - 37 H.R. Philipp : J. Appl. Phys. 43 2835 (1972)
- IV - 38 F.H. Pollak et M. Cardona : Phys. Rev. 172 816 (1968)
- IV - 39 D.D. Sell et E.O. Kane : Phys. Rev. 185 1103 (1969)
- IV - 40 I. Goroff et L. Kleinman : Phys. Rev. 132 1082 (1963)
- IV - 41 E.O. Kane : Phys. Rev. 178 1368 (1969)
- IV - 42 B.A. Weinstein et M. Cardona : Phys. Rev. B8 2795 (1973)
- IV - 43 K.L. Ngai et E.J. Johnson : Phys. Rev. Letters 29 1607 (1972)
- IV - 44 W.C. Dash et R. Newnan : 99 1151 (1955)
- IV - 45 P.B. Klein, H. Masui, Jin-Joo Song et R.K. Chang : Solid State Commun. à paraître

- IV - 46 J.S. Kline, F.H. Pollak, et M. Cardona : Helv. Phys. Acta 41 968 (1968)
- IV - 47 C. Gähwiller et F.C. Brown : Proc of the tenth Intern. Conf. on the
Physics of Semiconductors, Cambridge Mass., 1970 p. 213
- IV - 48 R. Schmidt, B. Mc Combe et M. Cardona, à paraître

CONCLUSION

Nous avons étudié certains aspects des interactions phonon-phonon et électron-phonon par spectroscopie Raman, dans les semiconducteurs $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, Se, Te, GaP, Si et les semimétaux As, Sb, Bi.

Les interactions phonon-phonon sont abordées dans la première partie de notre travail, par analyse de l'évolution des spectres Raman du premier et du second ordre avec la pression appliquée aux matériaux envisagés. Nous avons ainsi mesuré les coefficients $\frac{d\omega_j(\vec{k})}{dp}$ décrivant la variation de fréquence d'un mode $\left(\begin{smallmatrix} \vec{k} \\ j \end{smallmatrix}\right)$ donné avec la pression p . Nos résultats peuvent être ainsi résumés :

(i) dans les alliages $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, les coefficients de pression des modes Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si, associés aux vibrations des paires d'atomes voisins correspondants, se révèlent être tous positifs. Leur évolution en fonction de la concentration x nous permet d'attribuer la diffusion Raman des alliages du milieu du domaine de concentration à des phonons transverses optiques situés en bord de zone, et rendus Raman actifs par le désordre de configuration.

(ii) les coefficients de pression de tous les modes Raman actifs à $\vec{k} = 0$ dans Se, Te, As, Sb et Bi sont négatifs. Dans Se et Te, le modèle du champ de forces de valence, proposé par T. Nakayama et A. Odajima pour rendre compte des courbes de dispersion des phonons, nous a permis de calculer les valeurs théoriques de ces coefficients, en bon accord avec celles que nous avons mesurées. Le complexité des modèles relatifs à As, Sb et Bi, faisant intervenir un grand nombre de paramètres sans signification physique évidente, a limité l'interprétation de nos résultats sur les semimétaux et restreint nos conclusions à des considérations qualitatives.

(iii) parmi celles des différentes structures étudiées dans le spectre Raman du second ordre de GaP, la fréquence de l'harmonique du mode transverse acoustique en X est une fonction décroissante de la pression. Le coefficient de pression de ce même mode s'avère également négatif dans Si, sa mesure apportant ainsi une confirmation des prédictions théoriques de H. Jex.

Le seconde partie de notre travail, consacrée à l'effet Raman résonnant, traite des interactions électron-phonon dans l'approximation du potentiel de déformation. Nous déduisons de cette étude deux types d'informations :

(i) l'existence et la localisation en énergie de certains points critiques de la structure de bande. Ainsi observe-t-on, dans les courbes de résonance relatives aux spectres du premier ordre dans As, Sb, Bi et Si et aux spectres du second ordre dans Si, des structures qui apparaissent également dans les constantes optiques de ces matériaux.

(ii) les valeurs de certains potentiels de déformation relatifs aux interactions électron-lphonon et électron-2phonons. En ce qui concerne As, Sb et Bi les potentiels de déformation correspondants aux interactions électron-lphonon varient très peu d'un semimétal à l'autre. Ceux mesurant les interactions électron-2phonons dans Si s'avèrent comparables aux mêmes paramètres de couplage déjà déterminés dans GaP, Ge et Zn Te.

